Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O 10013

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude FENYO
Docteur-Ingénieur

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYSULFONAMIDES LINEAIRES α-CARBOXYLIQUES. RELATION ENTRE CONFORMATION DES CHAINES ET IONISATION DES SITES ACIDES, EN MILIEU AQUEUX ET HYDRO-ORGANIQUE. CHELATION DES IONS Cu (II)

Soutenue le 1974

MM.	E. SELEGNY	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	C. CAULLET	Vice-Président de l'Université de Rouen	Examinateur
Mme	M. RINAUDO	Maître de Conférences à l'Université de Grenoble	Examinateur
M.	V. CRESCENZI	Professeur à l'Université de Trieste	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544701_0021

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O 10013

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude FENYO
Docteur-Ingénieur

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYSULFONAMIDES LINEAIRES α-CARBOXYLIQUES. RELATION ENTRE CONFORMATION DES CHAINES ET IONISATION DES SITES ACIDES, EN MILIEU AQUEUX ET HYDRO-ORGANIQUE. CHELATION DES IONS Cu (II)

Soutenue le 1974

MM.	E. SELEGNY	Professeur à la Faculté des Sciences de Rouen	Président
	C. CAULLET	Vice-Président de l'Université de Rouen	Examinateur
Mme	M. RINAUDO	Maître de Conférences à l'Université de Grenoble	Examinateur
M.	V. CRESCENZI	Professeur à l'Université de Trieste	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A LA MEMOIRE DE MON PERE
EN RECONNAISSANCE A MA MERE

A MA FEMME ARIANE
A MES ENFANTS JEROME ET ALEXANDRE

Il ne faut point,en expliquant l'action des menstrues,c'est à dire des dissolvants,avoir recours ici à des actions mécaniques,ou à des propulsions violentes,ou à quelque antipathie naturelle,mais plutôt à une espèce d'amitié, si l'on peut donner ce nom à une tendance à l'union.

H.BOERHAAVE,*De Menstruis, Elementa chemiae*,Leyde,1732

Ces Recherches ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Rouen.

Il m'est très agréable d'exprimer ici toute la gratitude que je dois à Monsieur E.SELEGNY,Directeur de ce Laboratoire, qui m'a initié à la Recherche.Ses encouragements et son dynamisme m'ont été précieux pour la poursuite de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur C.CAULLET,Professeur de Chimie Analytique,Vice-Président de l'Université de Rouen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce Mémoire,en acceptant de le juger.

J'adresse ma vive reconnaissance à Madame M.RINAUDO, Maître de Conférences à l'Université de Grenoble,qui a parrainé cette Thèse.Ses connaissances de la Chimie des polyélectrolytes et ses conseils m'ont été fructueux.

Les travaux de Monsieur V.CRESCENZI,Professeur à l' Université de Trieste m'ont été d'un grand secours.Je me sens profondément honoré qu'il ait accepté ce long déplacement pour juger cette Thèse.

Tous mes camarades du Laboratoire ont fait preuve de sympathie et d'esprit d'équipe.Qu'ils trouvent ici mon amicale reconnaissance.

Enfin,je ne saurais oublier le Centre National de la Recherche Scientifique et l'Université de Rouen,pour leur appui matériel.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

PREPARATION ET CARACTERISATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES
1.1 INTRODUCTION 8
1.2 PREPARATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES 10
1.2.1 Préparation de la N-tosyl L-α-alanine :TosA 10
1.2.2 Préparation d'autres sulfonamides 10
1.2.3 Préparation des polycondensats 10
1.2.3.1 Préparation du polycondensat entre la L-lysine et le disulfochlorure-1,3 benzène :PLL 11
1.2.3.2 Préparation d'un homologue de PLL :PLDAB 12
1.2.3.3 N-N'-méthylation de PLL : PLLMe 12
1.3 DOSAGES DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES EN MILIEU NON AQUEUX 12
1.4 DETERMINATION DU pK_a DE LA FONCTION SULFONAMIDE DANS L'EAU PAR SPECTROPHOTOMETRIE 14
1.4.1 Description des spectres de TosA dans l'ultraviolet 16
1.4.2 Calcul de pK_1 de TosA 16
1.4.3 Détermination de pK_1 des fonctions sulfonamide de PLL 20
1.5 MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE POLYELECTROLYTIQUE DES POLYCONDENSATS 22
1.5.1 Comparaison des viscosités de PLLEster,PLLMe et PLL dans divers milieux 22
1.5.2 Caractère polyélectrolytique de PLL 23
1.5.2.1 Dans l'eau,en l'absence de sel 23
1.5.2.2 Influence de la force ionique 25
1.6 CONCLUSIONS 26

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE II

CORRELATION ENTRE LES INTERACTIONS D'ORIGINE NON ELECTROSTATIQUE ET LA CONFORMATION DE PLL DANS L'EAU ET DANS DES MELANGES HYDRO-ORGANIQUES
2.1 INTRODUCTION 28
2.1.1 Signification des courbes de titrages potentiométriques des polyacides carboxyliques 29
2.1.2 La notion de "transition de conformation" 30
2.1.3 Utilisation de la viscosimétrie 33
2.2 RESULTATS DES TITRAGES POTENTIOMETRIQUES ET VISCOSIMETRIQUES DE PLL DANS L'EAU 35
2.2.1 Titrages potentiométriques 35
2.2.2 Titrages viscosimétriques 40
2.3 DISCUSSION 43

2.3.1 Structure de l'eau liquide et hydratation des cations 43
2.3.2 Application à la conformation de PLL dans l'eau 44
2.4 RECHERCHE D'AUTRES FORCES DE COHESION DE LA FORME COMPACTE 48
2.5 COMPORTEMENT DE PLL DANS DES MELANGES ACETONE-EAU 53
2.5.1 Résultats 53
2.5.2 Evaluation de la variation d'enthalpie libre de transition dans l'eau 54
2.6 COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DE PLL DANS DES MELANGES UREE-EAU 59
2.7 CONCLUSIONS 62

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA NEUTRALISATION SUR L'ACTIVITE OPTIQUE DES SOLUTIONS DE PLL 67
3.1 INTRODUCTION 67
3.2 SPECTRES D'ORD DES SOLUTIONS DE PLL DANS L'EAU ET DANS LES MELANGES ACETONE-EAU 72
3.3 DISCUSSION 72
3.4 COMPORTEMENT EN PRESENCE D'ACRIDINE ORANGE 82
3.5 CONCLUSIONS 86

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE IV

FORMATION DE CHELATES ENTRE LA N-TOSYL L-α-ALANINE ET LES IONS Cu(II) 89
4.1 INTRODUCTION 89
4.2 MISE EN EVIDENCE DE LA REACTION DE COMPLEXION ENTRE Cu(II) ET LES SULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES 93
4.2.1 Description des courbes de neutralisation de TosA en présence de Cu(II) 93
4.2.2 Formation de chélates avec d'autres sulfonamides carboxyliques 93
4.2.3 Discussion 96
4.3 CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES CHELATES Cu(II)-TOSA 100
4.3.1 Calculs par voie graphique 101
4.3.2 Calculs par le programme ACREF-3A 103
4.3.3 Résultats 104
4.4 UTILISATION CONJOINTE DE LA POTENTIOMETRIE ET DE LA SPECTROPHOTOMETRIE 107
4.5 UTILISATION CONJOINTE DE LA POTENTIOMETRIE ET DE LA POLARIMETRIE 109
4.6 CONCLUSIONS 111
Appendice 4-1 Calcul potentiométrique des constantes de complexion 113
Appendice 4-2 Détermination spectrophotométrique des constantes de complexion 119
Appendice 4-3 Détermination polarimétrique des constantes de complexion 126

CHAPITRE V

ASSOCIATION CHIMIQUE ENTRE PLL ET LES IONS Cu(II)
5.1 INTRODUCTION 130
5.2 RESULTATS POTENTIOMETRIQUES 133
5.3 DISCUSSION 135
5.4 CONCLUSIONS 137

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES 141
MESURES PHYSICO-CHIMIQUES 145

RESUME ET CONCLUSIONS 149

LISTE DES FIGURES

Schéma de la poly(tosyl L-tyrosine) 1
Schéma de PLL et de TosA 3
Schéma des conformations simples des polyélectrolytes 5

Figure 1-1 Titrages conductimétriques de PLL et de TosA 13
Figure 1-2 Spectres dans l'ultraviolet de TosA 17
Figure 1-3 Spectres de TosA entre 250 et 300 nm 18
Figure 1-4 Absorbance des solutions de TosA à 230 nm 19
Figure 1-5 Spectres dans l'ultraviolet de PLL 21
Figure 1-6 Viscosité réduite de PLL en fonction de sa concentration et du taux de neutralisation 24
Figure 1-7 Viscosité réduite de PLL en présence de sel 25

Figure 2-1 Variations théoriques et expérimentales (pK,α) pour les polyélectrolytes 33
Figure 2-2 Titrages potentiométriques et viscosimétriques de PLL dans l'eau 36
Figure 2-3 Titrages potentiométriques de PLL dans l'eau et dans des mélanges acétone-eau 37
Figure 2-4 Variations de pK dans l'eau pour PLL et PLLMe 38
Figure 2-5 Variations de pK de PLL à concentration variable 39
Figure 2-6 Titrages viscosimétriques de PLL dans l'eau et dans des mélanges acétone-eau 41
Figure 2-7 Viscosité intrinsèque de PLL neutralisé par NaOH dans l'eau 42
Figure 2-8 Schémas d'hydratation des cations dans l'eau 45
Figure 2-9 Viscosité intrinsèque de PLL en présence de sels d'ammoniums quaternaires 49
Figure 2-10 Courbes de neutralisation de PLL,PLDAB,PLLMe 51
Figure 2-11 Variations de pK de PLL dans l'eau et dans des mélanges acétone-eau 55
Figure 2-12 Variation d'enthalpie libre de la transition de PLL dans les mélanges acétone-eau 58
Figure 2-13 Effet de l'urée sur la viscosité réduite de PLL 60
Figure 2-14 Viscosité réduite de PLL dans des mélanges urée-eau en fonction du taux de neutralisation 61

Courbes de DC et d'ORD 68
Figure 3-1 Spectres d'ORD de PLL dans l'eau 73
Figure 3-2 Spectres d'ORD de PLL dans 21% d'acétone 74
Figure 3-3 Spectres d'ORD de PLL dans 42 % d'acétone 75
Figure 3-4 Spectres d'ORD de TosA dans l'eau 76
Figure 3-5 Pouvoirs rotatoires de PLL à 350 nm 78
Figure 3-6 Pouvoirs rotatoires de PLL en fonction de sa concentration 81
Figure 3-7 Spectres dichroïques de PLL en présence d' Acridine Orange 83
Figure 3-8 Viscosité réduite de PLL en présence d' Acridine Orange 85

Figure 4-1 Courbes de neutralisation de TosA en présence de Cu(II) 94
Figure 4-2 Courbes de neutralisation de l'acide N-p-méthoxysulfonyl L-phénylalanine en présence d'ions bivalents 97
Figure 4-3 Titrage conductimétrique du système TosA-Cu(II) 99
Figure 4-4 Recherche graphique de K_1 105
Figure 4-5 Recherche graphique de K_2 106
Figure 4-6 Spectres dans le visible des mélanges TosA-Cu(II) 108
Figure 4-7 Absorbance des solutions TosA-Cu(II) à 660 nm 110
Figure 4-8 Pouvoir rotatoire des mélanges TosA-Cu(II) à 436 nm 112
Figure 4-9 Recherche spectrophotométrique de K_1 125
Figure 4-10 Recherche spectrophotométrique de K_2 125

Figure 5-1 Courbes de neutralisation de PLL en présence d'ions bivalents 134
Figure 5-2 Spectres dans le visible des mélanges PLL-Cu(II) 136
Figure 5-3 Spectres d'ORD et de DC des mélanges PLL-Cu(II) à pH 9 138

Schéma du dispositif de mesure en continu des pouvoirs rotatoires 147

PRINCIPALES ABREVIATIONS ET DEFINITIONS EMPLOYEES

TosA : N-tosyl L-α-alanine

$CH_3-\phi-SO_2-NH-CH(COOH)-CH_3$

PLL : Polycondensat entre la L-lysine et le disulfochlorure-1,3 benzène

$(-SO_2-\phi-SO_2-NH-CH(COOH)-(CH_2)_4-NH-)_n$

$\bar{\alpha}$: taux de neutralisation des fonctions carboxyliques

α : degré d'ionisation des fonctions carboxyliques

$\bar{\alpha}_c$: taux de neutralisation critique

pK_a : $pK_a = pH + \log \frac{1-\bar{\alpha}}{\bar{\alpha}}$ (polyélectrolytes)

$|m|$: pouvoir rotatoire par motif d'une macromolécule

$|m| = -\frac{(\alpha).M}{l.\bar{C}}$ (α) : pouvoir rotatoire lu (degré)

M : Masse du motif (347 pour PLL)

l : trajet optique (dm) C : concentration (g/100ml)

η_{sp}/C : viscosité réduite $\eta_{sp}/C = \frac{t-t_o}{t_o.C}$ ($dl.g^{-1}$)

t : temps d'écoulement de la solution

t_o : temps d'écoulement du solvant

C : concentration en g/100 ml

$|\eta|$: viscosité intrinsèque ($dl.g^{-1}$)

(limite de η_{sp}/C quand $C \to 0$)

C_a : concentration en TosA (mole/l)

C_p : concentration en PLL (mole/l)

Me_4N^+ : ion N-tétraméthylammonium

Et_4N^+ : ion N-tétraéthylammonium

Pr_4N^+ : ion N-tétrapropylammonium

Bu_4N^+ : ion N-tétrabutylammonium

INTRODUCTION

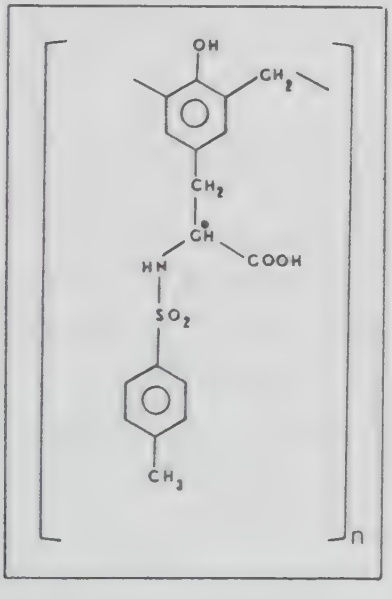
Les polyélectrolytes sont des polymères dont les sous-unités portent des groupes ionogènes.Dans les solvants dissociants,les propriétés macromoléculaires sont modifiées par l'ionisation des sites.L'étude des solutions de polyélectrolytes se ramène à la corrélation entre la conformation des chaînes et la charge des sites,ainsi qu'à la détermination de la nature électrostatique ou covalente des liaisons contre-ions - sites.

SITUATION DU SUJET PAR RAPPORT AUX RECHERCHES ENTREPRISES A NOTRE LABORATOIRE

Les travaux entrepris à notre Laboratoire concernaient essentiellement deux séries de polyélectrolytes synthétiques flexibles:

-d'une part la poly(vinyl-2 pyridine) (P2VP),qui est une polybase très faible à laquelle le noyau pyridinique confère des propriétés hydrophobes.Dans l'eau,l'hydrolyse des sites limite l'extension des chaînes pendant la neutralisation (1,2);la neutralisation elle-même est incomplète en l'absence de sel en raison de cette hydrolyse.

-d'autre part,des polycondensats formophénoliques de phénols substitués en para par des sulfonamides α-carboxyliques (Pa et PbTyS)



Ces polymères portent le centre chiral de la L-tyrosine. SELEGNY et NGNON (3) ont montré que les résultats des mesures de pouvoir rotatoire optique seraient compatibles avec une structure secondaire en hélice pour les polycondensats PaTyS préparés en milieu acide,qui rappelerait celle des polypeptides.

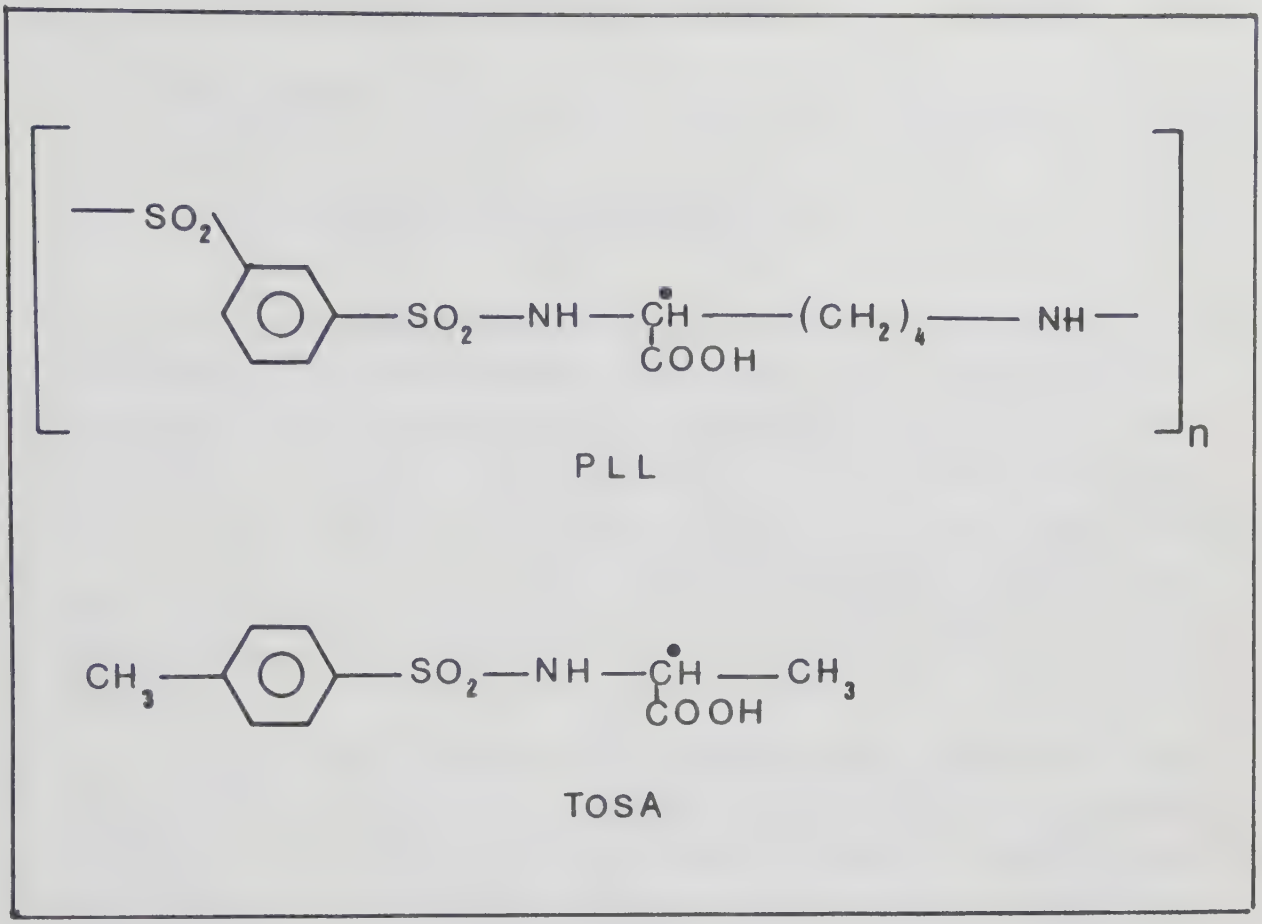
En fait,VERT a démontré (4) que la dispersion rotatoire anormale de PaTyS résultait d'une réaction secondaire partielle du formol sur la fonction sulfonamide,conduisant à un copolymère,ce qui a été confirmé par BEAUMAIS (5).

On rencontre sur les exemples de la P2VP et des Pa et PbTyS les problèmes fondamentaux posés par la conformation des polyélectrolytes naturels.

Sur un autre plan,nous avions conclu de nos travaux antérieurs concernant la chromatographie et l'électrophorèse sur papiers échangeurs d'ions (6,7) que la sélectivité des sites pourrait s'interpréter plus facilement en étudiant systématiquement la même fonction complexante dans une petite molécule modèle,un polyélectrolyte soluble et une résine.Des titrages potentiométriques préliminaires nous avaient indiqué que la fonction sulfonamide α-carboxylique chélatait les ions Cu(II).

Mais ses propriétés électrochimiques étaient mal connues et nous désirions simplifier le problème en éliminant la fonction phénol qui pouvait se révéler génante.Enfin,les polycondensats précédents (Pa et PbTyS) de masse faible pouvaient difficilement être étudiés par des techniques macromoléculaires.

Nous avons alors été amenés,en collaboration avec J.BEAUMAIS, à préparer d'autres sulfonamides α-carboxyliques:
-comme modèle,la N-tosyl L-α-alanine (TosA)qui est suffisamment soluble dans l'eau pour que la détermination de ses constantes d'ionisation ne pose pas de difficultés;
-comme polymère,un polycondensat linéaire entre le disulfochlorure-1,3 benzène et la L-lysine (PLL)qui contient le même groupe ionique que TosA.



PLL

TOSA

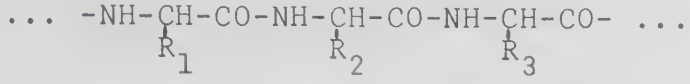
Au fur et à mesure de l'avancement de ce travail, nous avons mis en évidence des propriétés nouvelles intéressantes et la présentation du Mémoire respecte plus un ordre logique que l'ordre chronologique.

L'exposé qui suit a été volontairement orienté vers la description systématique des propriétés des sulfonamides et polysulfonamides α-carboxyliques,en faisant le plus possible la distinction entre propriétés dûes au site et propriétés résultant de la nature polymèrique des échantillons.

Avant d'aborder le sujet,il nous semble utile de le situer par rapport aux polyélectrolytes déjà étudiés.

POSITION DU SUJET PAR RAPPORT AUX POLYELECTROLYTES NATURELS ET SYNTHETIQUES DEJA ETUDIES

Les protéines sont des polyampholytes d'origine naturelle, de structure:



La nature,soit ionique,soit apolaire des substituants -R détermine les conformations spécifiques qui jouent un rôle important dans les mécanismes biologiques.On distingue les protéines fibreuses (étendues),dont la structure secondaire hélicoïdale résulte de liaisons H entre les groupes peptidiques, et les protéines globulaires rendues compactes essentiellement par interactions hydrophobes entre les substituants -R.Les modèles mathématiques correspondants sont des cylindres étirés ou des sphéres.

Il est très difficile de reproduire au Laboratoire les enchaînements peptidiques naturels $-R_1$,$-R_2$,$-R_3$ ... (structure primaire) à partir des amino-acides de base.On a donc préparé des modèles synthétiques plus simples,le plus souvent à partir du même motif de répétition -R.

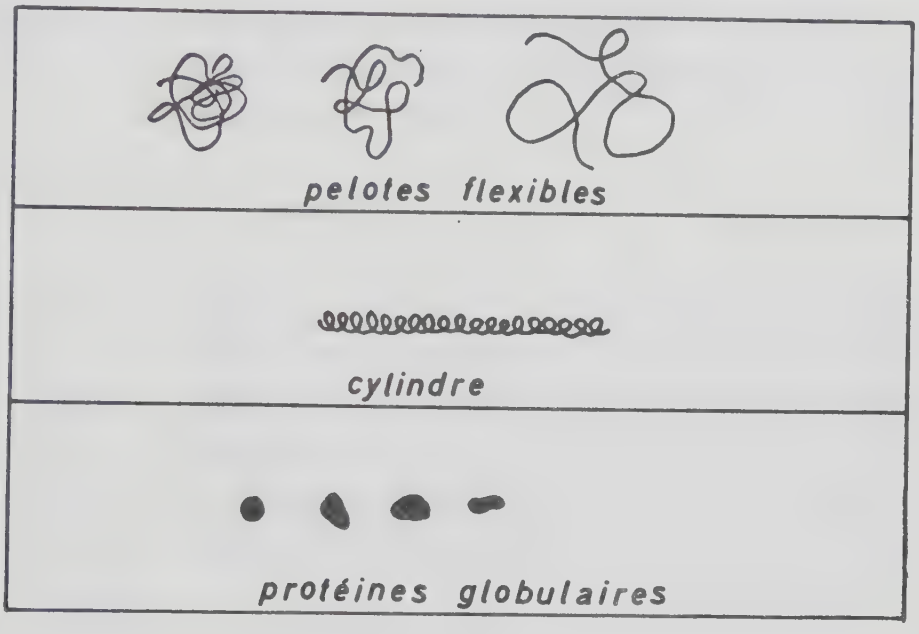
On peut classer les polyélectrolytes synthétiques selon la conformation qui correspond à leurs propriétés:

-à faible taux de neutralisation,les polypeptides tels que l'acide poly-L-glutamique et la poly-L-lysine ont une conformation hélicoïdale (structure secondaire) assurée par les liaisons H entre les groupements peptidiques,dont on peut calculer les paramètres structuraux (8).Il en est de même pour les carboxyméthylcelluloses à degré de substitution variable,qui sont localement rigides,et pour lesquelles le modèle en bâtonnet est bien adapté (9).

-les polysavons sont de bons modèles des protéines globulaires. Les motifs paraffiniques des chaînes latérales s'associent par interactions hydrophobes,comme les micelles de savon,en excluant le solvant.Bien que ce soient des électrolytes forts,les répulsions de charges ne sont pas suffisantes pour assurer l'extension des chaînes (10).

-on a remarqué que pour certaines conditions extérieures nouvelles (solvant dénaturant de liaisons H,d'interactions hydrophobes,température,ionisation ...),ou bien pour des polyélectrolytes dont l'extension n'est contrôlée que par des répulsions de charges électrostatiques,il apparaissait des structures non ordonnées que l'on devait traiter par un raisonnement statistique.

Les différents types de conformations simples sont schématisés ci-dessous (11).



La structure chimique de PLL rend peu probable l' existence d'une structure secondaire ordonnée,mais son squelette composé d'importantes séquences apolaires laisse prévoir un comportement hydrophobe.

Avant toute interprétation,il est donc nécessaire de connaître les effets de la nature des groupements ionisables et de la structure de la chaîne sur les propriétés électrochimiques et sur les changements de forme.

L'objectif de ce travail est d'apporter avant tout des éléments expérimentaux dans ce domaine.

Cet exposé a été divisé en trois parties qui regroupent cinq Chapîtres :

PREMIERE PARTIE

Chapître I — PREPARATION ET CARACTERISATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES LINEAIRES α-CARBOXYLIQUES

DEUXIEME PARTIE

Chapître II — CORRELATION ENTRE LES INTERACTIONS D'ORIGINE NON ELECTROSTATIQUE ET LA CONFORMATION DE PLL DANS L'EAU ET DANS DES MELANGES HYDRO-ORGANIQUES

Chapître III — INFLUENCE DE LA NEUTRALISATION SUR L'ACTIVITE OPTIQUE DES SOLUTIONS DE PLL

TROISIEME PARTIE

Chapître IV — FORMATION DE CHELATES ENTRE LA N-TOSYL L-α-ALANINE ET LES IONS Cu(II)

Chapître V — ASSOCIATION CHIMIQUE ENTRE PLL ET LES IONS Cu(II)

(1) G.MULLER,C.RIPOLL et E.SELEGNY,*Europ.Polym.J.*,7,1373(1971)

(2) C.RIPOLL,G.MULLER et E.SELEGNY,*Europ.Polym.J.*,7,1393(1971)

(3) E.SELEGNY et T.C.NGNON,*Symp.Intern. de Chimie Macromol., Tokyo-Kyoto*,1966,prep.n°3-1-24

(4) M.VERT,*Europ.Polym.J.*,8,513(1972)

(5) J.BEAUMAIS,M.VERT et E.SELEGNY,*Makromol.Chem.*,165,17(1973)

(6) E.SELEGNY et J.C.FENYO,*Bull.Soc.chim.*,967(1969)

(7) J.C.FENYO,E.SELEGNY,S.GUSMINI et C.DUBUQUOY,*J.Chromatog.*, 49,269(1970)

(8) L.PAULING et R.B.COREY,*J.Am.Chem.Soc.*,72,5349(1950)

(9) M.RINAUDO et M.DAUNE,*J.chim.Phys.*,64,1761(1967)

(10) U.P.STRAUSS et N.L.GERSHFELD,*J.Phys.Chem.*,58,747(1954)

(11) C.TANFORD,"*Physical Chemistry of Macromolecules*",J.Wiley and Sons Ed.,New-York,5ème Ed.,1967,p.127

P R E M I E R E P A R T I E

PREPARATION DES PRODUITS

CHAPITRE I

PREPARATION ET CARACTERISATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES

1-1 INTRODUCTION

1-2 PREPARATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES

1.2.1 Préparation de la N-tosyl L-α-alanine: TosA

1.2.2 Préparation d'autres sulfonamides

1.2.3 Préparation des polycondensats

1.2.3.1 Préparation du polycondensat entre la L-lysine et le disulfochlorure-1,3 benzène (PLL)

1.2.3.2 Préparation d'un homologue de PLL : PLDAB

1.2.3.3 N-N'-méthylation de PLL : PLLMe

1-3 DOSAGES DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES EN MILIEU NON AQUEUX

1-4 DETERMINATION DU pK_a DE LA FONCTION SULFONAMIDE DANS L'EAU PAR SPECTROPHOMETRIE

1.4.1 Description des spectres de TosA dans l'ultraviolet

1.4.2 Calcul de pK_1^H de TosA

1.4.3 Détérmination de pK_1^H des fonctions sulfonamide de PLL

1.5 MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE POLYELECTROLYTIQUE DES POLYCONDENSATS

1.5.1 Comparaison des viscosités de PLL-Ester,PLLMe et PLL dans divers milieux

1.5.2 Caractère polyélectrolytique de PLL

1.5.2.1 Dans l'eau,en l'absence de sel

1.5.2.2 Influence de la force ionique

1.6 CONCLUSIONS

1.1 INTRODUCTION

La fonction sulfonamide apparaît lors de la condensation entre un sulfochlorure et une amine primaire ou secondaire:

$$R_1\text{-}SO_2Cl + HN\text{-}(R_2,R_3) \rightarrow R_1\text{-}SO_2\text{-}N(R_2,R_3) + HCl$$

On connait surtout les sulfonamides aromatiques ($R_1 \equiv$ benzène ou naphtalène substitués),car les sulfochlorures aliphatiques s'hydrolysent rapidement.De très nombreux composés portant une fonction amine en para ont été préparés en raison de leur intérêt pharmaceutique (1-1).Les dérivés du p-toluène sulfochlorure servent à identifier les amines et les amino-acides (1-2).

Les sulfonamides sont souvent très peu solubles dans l'eau lorsqu'ils ne portent pas d'autre fonction ionique.Ceux préparés à partir d'amines primaires ($R_2 \equiv H$) se dissolvent en milieu basique:l'effet électroattracteur du groupe-SO_2- confère une certaine mobilité à l'hydrogène lié à l'azote. Ce sont toutefois des acides très faibles dont on détermine le pK par spectrophotométrie.Selon les substituants,les pK se situent sensiblement entre 10 et 12 (1-3).Les sulfonamides dont l'azote est lié directement à un noyau aromatique sont plus acides que les autres.(1-4)

Les polysulfonamides linéaires sont facilement préparés à température ambiante par polycondensation interfaciale entre un disulfochlorure aromatique et une diamine (1-5):

$$n\ ClSO_2\text{-}\phi\text{-}SO_2Cl + n\ NH_2\text{-}R\text{-}NH_2 \rightarrow (\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-})_n$$

On retrouve la même fonction que dans les sulfonamides et des caractères acides identiques.Par exemple,les polycondensats de diamines primaires sont solubles en milieu basique,contrairement à ceux de diamines secondaires.

Dans la littérature,on ne trouve pas de description de polysulfonamides linéaires où le groupement -R porterait une fonction carboxylique.Nous avons donc d'abord préparé un polycondensat entre un disulfochlorure et un diamino-acide par réaction entre le disulfochlorure-1,3 benzène et la L-lysine.

1.2 PREPARATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES

1.2.1 Préparation de la N-tosyl L-α-alanine (TosA)

La TosA est obtenue d'après la méthode de FISCHER (1-6) par action du p-toluène sulfochlorure sur la L-α-alanine en milieu basique:

$$CH_3\text{-}CH(COOH)\text{-}NH_2 + ClSO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3 \rightarrow CH_3\text{-}CH(COOH)\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$$

La TosA ne se solubilise dans l'eau qu'à chaud,mais les solutions restent stables ensuite à froid si $C_a < 1$ g/100 cm^3 (environ 4 à 5.10^{-2} mole/l).

Sans doute,ce sulfonamide n'est pas le meilleur modèle possible des polymères que nous avons préparés par la suite,mais il en est malgré tout suffisamment représentatif,et en outre il est le dérivé tosylé optiquement actif le plus simple qui soit directement soluble dans l'eau.

1.2.2 Préparation d'autres sulfonamides

Nous avons préparé par la même méthode d'autres sulfonamides portant également des fonctions carboxyliques et qui seraient des modèles plus satisfaisants.Citons:

-l'acide N-N'-ditosyl diamino-2,5 pimélique

$$CH_3\text{-}\phi\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$$

-la N-N'-ditosyl L-lysine

$$CH_3\text{-}\phi\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH(COOH)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$$

Ces composés se solubilisent à chaud dans l'eau,mais reprécipitent en huile par refroidissement à température ambiante.Ils sont normalement solubles en milieu basique.

1.2.3 Préparation des polycondensats

La polycondensation directe entre les diamines et les disulfochlorures aromatiques conduit à des polymères de

masse élevée (1-7).On réalise en général une polycondensation interfaciale sous agitation énergique en présence d'un agent dispersant,avec la diamine en solution aqueuse basique et le disulfochlorure dans le chlorure de méthylène.

Le disulfochlorure-1,3 benzène comparé à ses isomères 1,2 et 1,4 a été choisi pour sa plus grande réactivité.

Toutefois,les essais de polycondensation avec la L-lysine n'ont pas conduit directement à des polymères.En effet :
-d'une part,on sait que pour obtenir des polyaminoacides, il est nécessaire de préparer d'abord les anhydrides N-carboxy-aminés correspondants,qui s'homopolymérisent ensuite facilement par décarboxylation (1-8).
-d'autre part,les polycondensats entre le chlorure d'adipyle et la L-lysine ont des masses beaucoup plus faibles ($|\eta| < 0,1$ dl.g^{-1} dans MeOH) que les polycondensats correspondants avec la propylènediamine (1-9).

1.2.3.1 Préparation du polycondensat entre la L-lysine et le disulfochlorure-1,3 benzène (PLL)

La fonction amine est beaucoup moins réactive en présence du groupe α-carboxylique.*Nous avons par conséquent bloqué ce dernier par esterification,puis obtenu le polycondensat de l' ester éthylique de la L-lysine et du disulfochlorure-1,3 benzène.Ce polymère a été ensuite hydrolysé pour régénérer les fonctions acide carboxylique.*

a) Estérification de la L-lysine

$$NH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_2 \xrightarrow[\text{Ethanol anhydre}]{\text{HCl gazeux}} NH_2\text{-}CH(COOC_2H_5)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_2$$

b) Polycondensation interfaciale

$$n\ NH_2\text{-}CH(COOC_2H_5)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_2 + n\ ClSO_2\text{-}\phi\text{-}SO_2Cl \rightarrow (\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH(COOC_2H_5)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-})_n$$

PLL-Ester

c) Hydrolyse basique

$$\text{PLL-Ester} \xrightarrow[100^\circ\ C]{NaOH\ 2M} (-SO_2-NH-CH(COOH)-(CH_2)_4-NH-SO_2-\phi-)_n$$

PLL

Le rendement global est de 70% à partir de l'ester de la L-lysine.

1.2.3.2 Préparation d'un homologue de PLL : PLDAB (polycondensat entre l'acide α-γ diaminobutyrique et le disulfochlorure-1,3 benzène.)

Nous avons préparé un homologue de PLL à partir de l'acide α-γ diaminobutyrique.Ce dernier n'est pas un amino-acide naturel et ne se trouve pas dans le commerce.On l'obtient à partir de l'acide glutamique par réaction de SCHMIDT (1-10)

$$NH_2-CH(COOH)-(CH_2)_2-COOH \xrightarrow[N_3H]{} NH_2-CH(COOH)-(CH_2)_2-NH_2$$

La préparation du polycondensat correspondant est identique à celle décrite pour PLL

$$(-SO_2-NH-CH(COOH)-(CH_2)_2-NH-SO_2-\phi-)_n$$

PLDAB

1.2.3.3 N-N'-méthylation de PLL:le PLLMe

Nous avons également préparé les dérivés partiellement ou entiérement N-N'-méthylés de PLL;bien que de tels polycondensats puissent être obtenus directement à partir des diamines secondaires correspondantes,il est préférable de méthyler directement les polymères par ICH_3 en tube scellé. On obtient

$$(-SO_2-N(CH_3)-CH(COOH)-(CH_2)_4-N(CH_3)-SO_2-\phi-)_n$$

PLLMe

La méthylation des sulfonamides est menée de façon analogue.

1.3 DOSAGES DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES EN MILIEU NON AQUEUX

Le titrage des groupements fonctionnels portés par un polymère est un moyen simple et plus précis que les dosages des éléments pour l'identification et le contrôle de la

structure chimique et de l'enchaînement des motifs.Les sulfonamides et polysulfonamides portent deux types de fonctions acides : -COOH et $-SO_2-NH-$ .Comme ces composés sont peu solubles dans l'eau sous forme acide,on ne peut que difficilement faire des dosages directs.

Un moyen indirect consiste à transformer un sel en acide par passage sur échangeur d'ions;cette méthode n'a pas toujours donné de bons résultats.Par ailleurs,la fonction sulfonamide est trop faible pour être dosée dans l'eau.

En partant des nombreuses techniques connues (volumétrie,conductimétrie,potentiométrie)(1-11 à 16),nous avons mis au point une méthode de titrage direct en milieu non aqueux.Les solvants les plus utilisés pour les acides faibles sont le diméthylformamide (DMF) et les solvants très basiques comme la pyridine,l'éthylènediamine ou la n-butylamine ($n\text{-}BuNH_2$).

La méthode la plus appropriée,surtout pour les polymères s'est révélée être la volumétrie (éventuellement contrôlée par conductimétrie) dans le DMF ou la $n\text{-}BuNH_2$ (Figure 1-1).

Afin de tester la méthode,nous avons également dosé les sulfonamides carboxyliques utilisés dans la suite du travail,en particulier pour l'étude de la complexion des ions Cu(II) (Chapître IV).Certains portent des fonctions phénol.

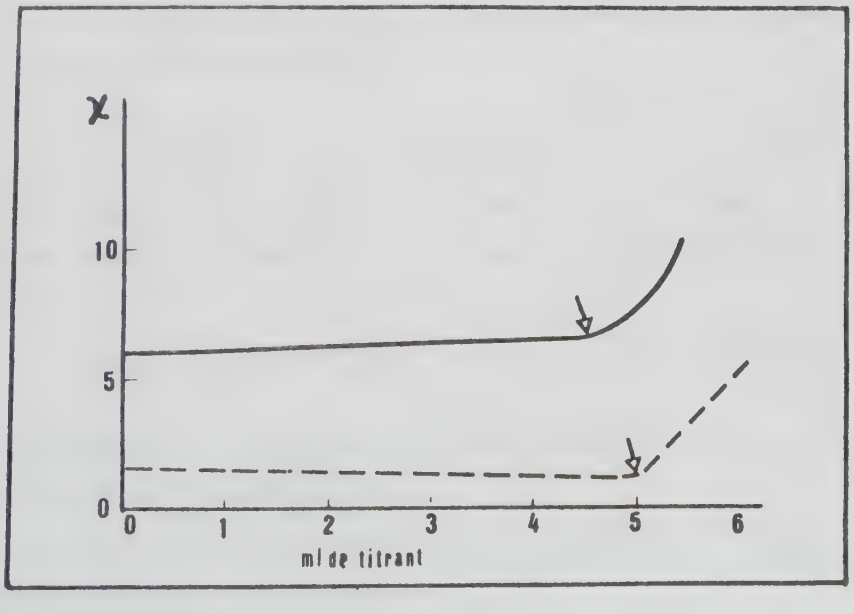


Figure 1-1.Titrages conductimétriques (échelle arbitraire) par le méthylate de sodium (↑ changement de couleur de l'indicateur coloré) dans la $n\text{-}BuNH_2$
N-tosyl L-α- alanine ——— PLL --------

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1-1.La méthode est fiable à ± 2%.Seul le dosage volumétrique est significatif dans le DMF,tandis que les deux techniques volumétriques et conductimétriques sont également valables dans la $n\text{-}BuNH_2$.

Nous montrons par la suite que les pK_a dans l'eau des fonctions carboxylique et sulfonamide sont respectivement de 3,6 et 12.Dans le DMF qui a une constante diélectrique élevée (ε=37),les acides du type R-COOH sont plus faibles que dans l'eau (1-17),mais restent toutefois assez forts pour être titrés.Les fonctions phénol de (V) et (VI) ont des pK_a dans l'eau respectivement de 8,3 et 10,5.Seules les premières sont titrées dans le DMF,ce qui situe entre 9 et 10 les pK_{H_2O} limites.Il est normal que les fonctions sulfonamide soient inaccessibles au dosage dans ce solvant.

La constante diélectrique de la $n\text{-}BuNH_2$ est assez faible (ε=5,3),mais son caractère très basique permet le titrage d'acides peu dissociés dans l'eau.Ceci explique que l'on détermine simultanément les groupes-COOH et -NH- (et éventuellement -OH).

Nous avons ainsi contrôlé la structure de PLL,PLL-Ester et PLLMe.On trouve bien trois fonctions acides pour PLL,deux pour PLL-Ester et une pour PLLMe (à 100%).

1.4 DETERMINATION DU pK_a DE LA FONCTION SULFONAMIDE DANS L'EAU PAR SPECTROPHOTOMETRIE

Les sulfonamides carboxyliques sont des diacides qui peuvent exister dans l'eau sous les trois formes H_2A,HA^- et A^{2-}.*Nous ne nous intéressons ici qu'à l'équilibre entre les formes* HA^- *et* A^{2-}

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-} \qquad K_1^H = \frac{(H^+)(A^{2-})}{(HA^-)}$$

La notation K_1^H conserve l'homogénéité avec les symboles employés dans le Chapître IV.

L'étude de la dissociation des fonctions -COOH fait l'objet des Chapîtres suivants.

pK_1^H ne peut être déterminé par potentiométrie.Nous avons donc réalisé une étude spectrophotométrique.

TABLEAU 1-1

DOSAGES DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES EN MILIEU NON AQUEUX

MODELES	SOLVANT DMF				SOLVANT $n\text{-BuNH}_2$			
	M_{th}	M_{tr}	Bl.Thy.	Conduc.	M_{th}	M_{tr}	Az.Viol.	Conduc
(I) N-tosyl L-α-alanine $CH_3\text{-}CH(COOH)\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$	243	244	+	-	121,5	120	+	+
(II) N-tosyl β-alanine $HOOC\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$	243	239	+	-	121,5	120	+	+
(III) N-p-méthoxyphénylsulfonyl L-phénylalanine $\phi\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}OCH_3$	335	339	+	-	167,5	164	+	+
(IV) N-tosyl L-phénylalanine $\phi\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$	319	322	+	-	159,5	158	+	+
(V) N-p-hydroxyphénylsulfonyl L-phénylalanine $\phi\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}OH$	321	165	=	-	107	110	+	+
(VI) N-tosyl L-tyrosine $HO\text{-}\phi\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$	335	332	+	-	111,6	114	+	+
(VII) N-N'-ditosyl L-lysine $CH_3\text{-}\phi\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH(COOH)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}CH_3$	454	448	+	-	151,3	148	+	+
POLYMERES								
(VIII) PLL $(\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH(COOH)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH\text{-})_n$	348	355	+	=	116	118	+	+
(IX) PLL N-N'-diméthylé $(\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}SO_2\text{-}N(CH_3)\text{-}CH(COOH)\text{-}(CH_2)_4\text{-}N(CH_3)\text{-})_n$	376	373	+	-	376	368	+	+
(X) PLL-Ester $(\text{-}SO_2\text{-}\phi\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH(COOC_2H_5)\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH\text{-})_n$	-	-			188	191	+	+

Détermination du point équivalent: satisfaisant + ; médiocre = ; mauvais -

M_{th}: Masse équivalente théorique; M_{tr}: Masse trouvée; Bl.Thy.: Bleu de Thymol; Az.Viol.: Azo Violet

1.4.1 Description des spectres de TosA dans l'ultraviolet

Avant d'aborder le calcul de pK_1^H,il nous est apparu utile de tracer les spectres d'absorption ultraviolet de TosA en solution aqueuse pour divers pH.On observe surtout les transitions électroniques des chromophores aromatiques modifiés par les substituants;ces chromophores ont des coefficients d'extinction molaires plus élevés que ceux des chromophores fonctionnels.

Dans l'eau (Figure 1-2a),on observe pour la transtion ^1B à λ_{max} = 195 nm, $\bar{\epsilon} = 4{,}2.10^4$.En milieu plus basique,les spectres sont plus difficiles à tracer au dessous de 205 nm en raison de l'absorption intense des ions hydroxydes (Figure 1-2b).

L'ionisation de la fonction carboxylique n'a que peu d' influence sur les spectres (1 à 3).Par contre,en milieu basique (spectres 4 à 10),la modification est importante; apparaissent deux points isosbestiques situés respectivement à 222 et 241 nm.Les structures fines observées entre 250 et 280 nm disparaissent dans la soude par effet hyperchrome dû à l'ionisation de la fonction sulfonamide (Figure 1-3). La transition ^1L_a subit un effet hypochrome et hypsochrome

-dans HCl 8.10^{-2} N $\quad \epsilon = 1{,}3.10^4 \quad$ à λ_{max} = 228 nm
-dans NaOH 10^{-1} N $\quad \epsilon = 8{,}3.10^3 \quad$ à λ_{max} = 222 nm

Les points isosbestiques indiquent bien un équilibre entre deux formes HA^- et A^{2-} en milieu basique.

Par ailleurs,les spectres de la N-tosyl éthylamine

$$CH_3\text{-}\phi\text{-}SO_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

dans les mêmes conditions de pH sont identiques à ceux de TosA,ce qui montre que la dissociation de la fonction sulfonamide n'est pas influencée par la présence de la fonction α-carboxylique.

1.4.2. Calcul du pK_1^H de TosA

Ce calcul a été effectué à 230 nm pour $C_a = 5{,}188.10^{-4}$ M dans $NaClO_4$ 1M.Les solutions étaient placées dans des

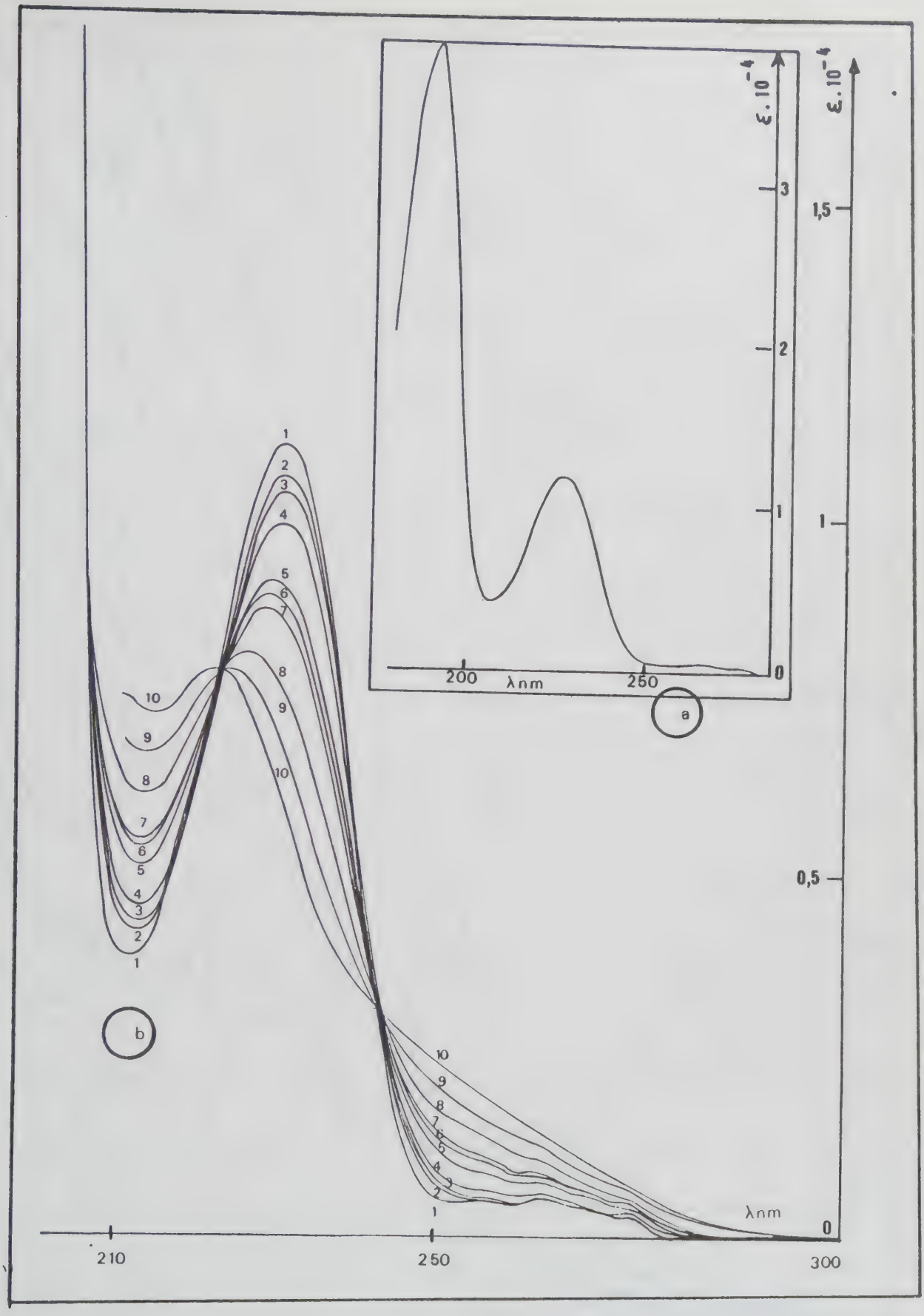


Figure 1-2a.Spectre de TosA dans l'eau $C_A = 2,5.10^{-4}$M l = 0,1 cm
1-2b.Spectres de TosA pour divers pH (dans NaCl 0,8M) $C_A = 5.10^{-4}$M
l = 0,1 cm. 1:HCl 0,08 M;2:eau;3:neutralisation -COOH
4 à 10 dans NaOH : 4:0,002;5:0,006;6:0,008;7:0,01;
8:0,02 ;9:0,04 ;10:0,1 (mole/l)

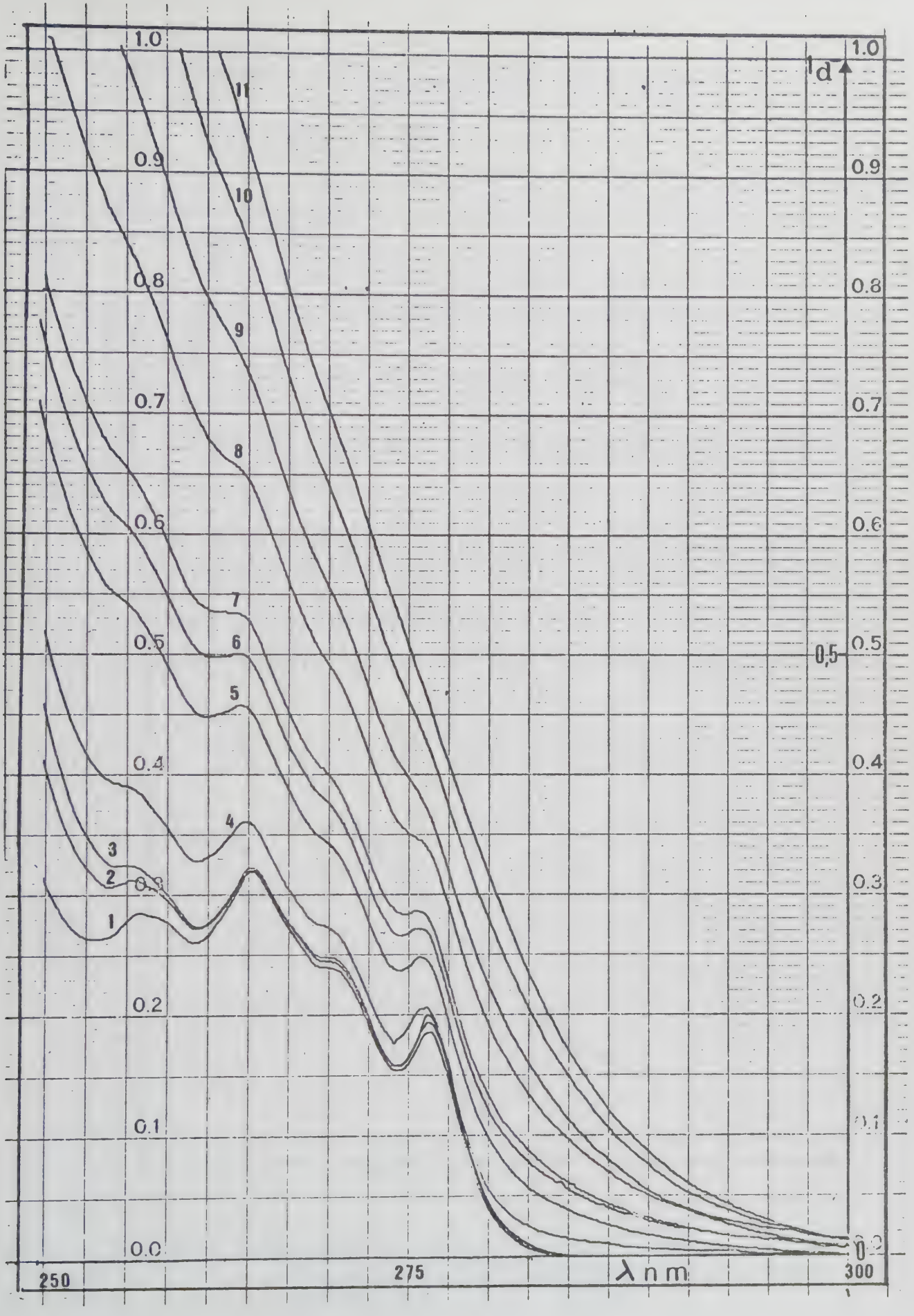


Figure 1-3. Spectres de TosA dans les mêmes conditions de pH que pour la Figure 1-2b avec 11: NaOH 0,8M

cellules de 0,1 cm.Nous avons utilisé la formule

$$K_1^H = \frac{(H^+)(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{HA^-})}{(\varepsilon_{A^{2-}} - \bar{\varepsilon})}$$

dérivée de la loi d'action de masse et de l'additivité des densités optiques.

- (H^+) est la concentration en protons dans le milieu
- $\bar{\varepsilon}$ le coefficient d'extinction moléculaire moyen de la solution
- ε_{HA^-} le coefficient d'extinction moléculaire de l'espèce HA^-
- $\varepsilon_{A^{2-}}$ le coefficient d'extinction moléculaire de l'espèce A^{2-}

On constate sur la Figure 1-4 que même dans NaOH 0,1M l'ionisation n'est pas totale, $\varepsilon_{A^{2-}}$ ne peut être déterminé que par extrapolation

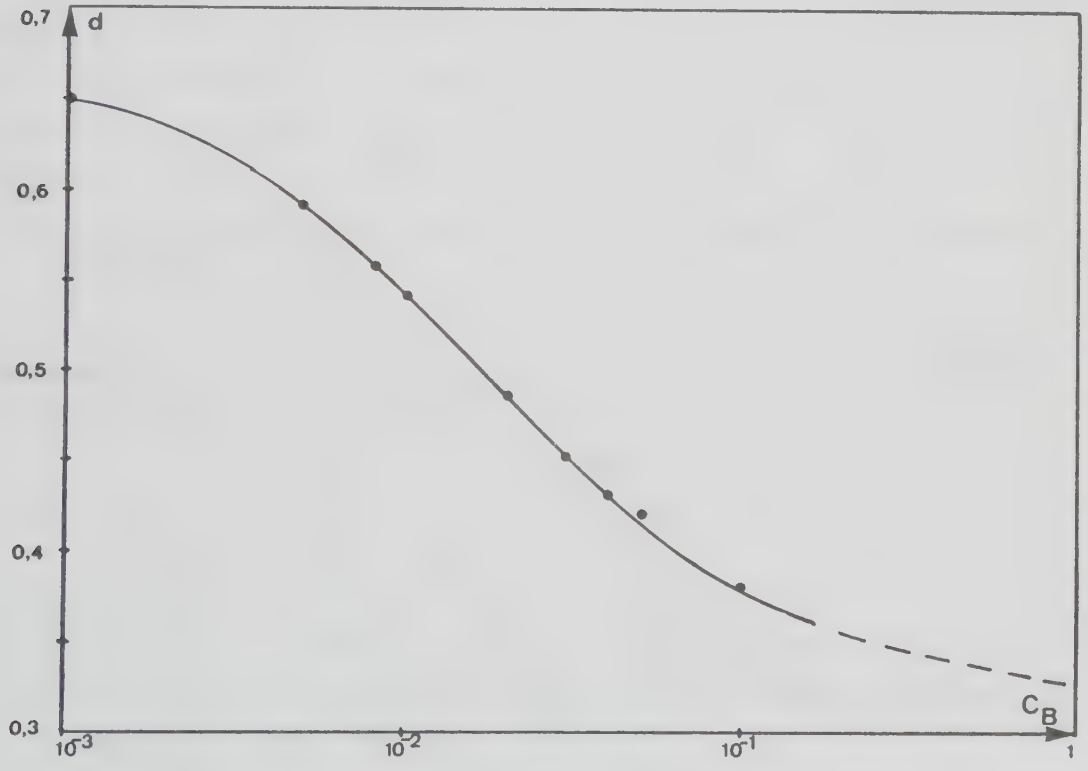


Figure 1-4. Absorbance des solutions de TosA à 230 nm en fonction de la concentration C_B en NaOH. $C_A = 5,188.10^{-4}$ l=0,1cm

La relation précédente s'écrit

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{A^{2-}} - \frac{(H^+)(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{HA^-})}{K_1^H}$$

En portant $\bar{\varepsilon}$ en fonction de $(H^+)(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{HA^-})$ on obtient une droite dont l'équation affinée par la méthode des moindres carrés donne:

$$pK_1^H = 12,05 \quad (\text{dans } NaClO_4 \text{ 1M})$$

et $\varepsilon_{A^{2-}}$ à 230 nm = $6,3.10^3$

L'acidité de la fonction sulfonamide est donc très faible, comparable à un phénol (pK = 11,47 pour l'acide 5-sulfosalycilique dans $NaClO_4$ 1M (1-18)).Les observations sur la possibilité de dosage dans la n-$BuNH_2$ et non dans le DMF sont ainsi justifiées.

1.4.3 Détermination de pK_1^H des fonctions sulfonamide de PLL

PLL porte deux types de fonction sulfonamide:celles situées en α de la fonction carboxylique et celles qui sont en ω.Nous venons de montrer pour la N-tosyl éthylamine que la présence de la fonction α-carboxylique ne semble pas influencer l'acidité de $-SO_2-NH-$.*Nous considérerons donc que les deux fonctions sont identiques.*

Nous avons tracé les spectres de PLL en milieu basique dans $NaClO_4$ 0,5 M (Figure 1-5).

Sur la Figure 1-5b sont comparés les spectres à $\bar{\alpha}$=1 (neutralisation des fonctions carboxyliques) de PLL et TosA (à force ionique nulle).On obtient

	TosA	PLL
ε_{228}	$1,2.10^4$	1.10^4
ε_{195}	$4,2.10^4$	3.10^4

Le pic dû à la transition ^1L_a à 228 nm pour TosA ne se traduit pour PLL que par un épaulement dans la même zone.Il en est de même pour la transition ^1B à 195 nm.

En milieu basique,le point isosbestique se trouve à 239 nm. Bien qu'en général,le pK d'un polymère dépende de son degré d' ionisation,nous sommes ici dans le cas particulier où cet effet est masqué par la force ionique importante (Figure 1-5a).

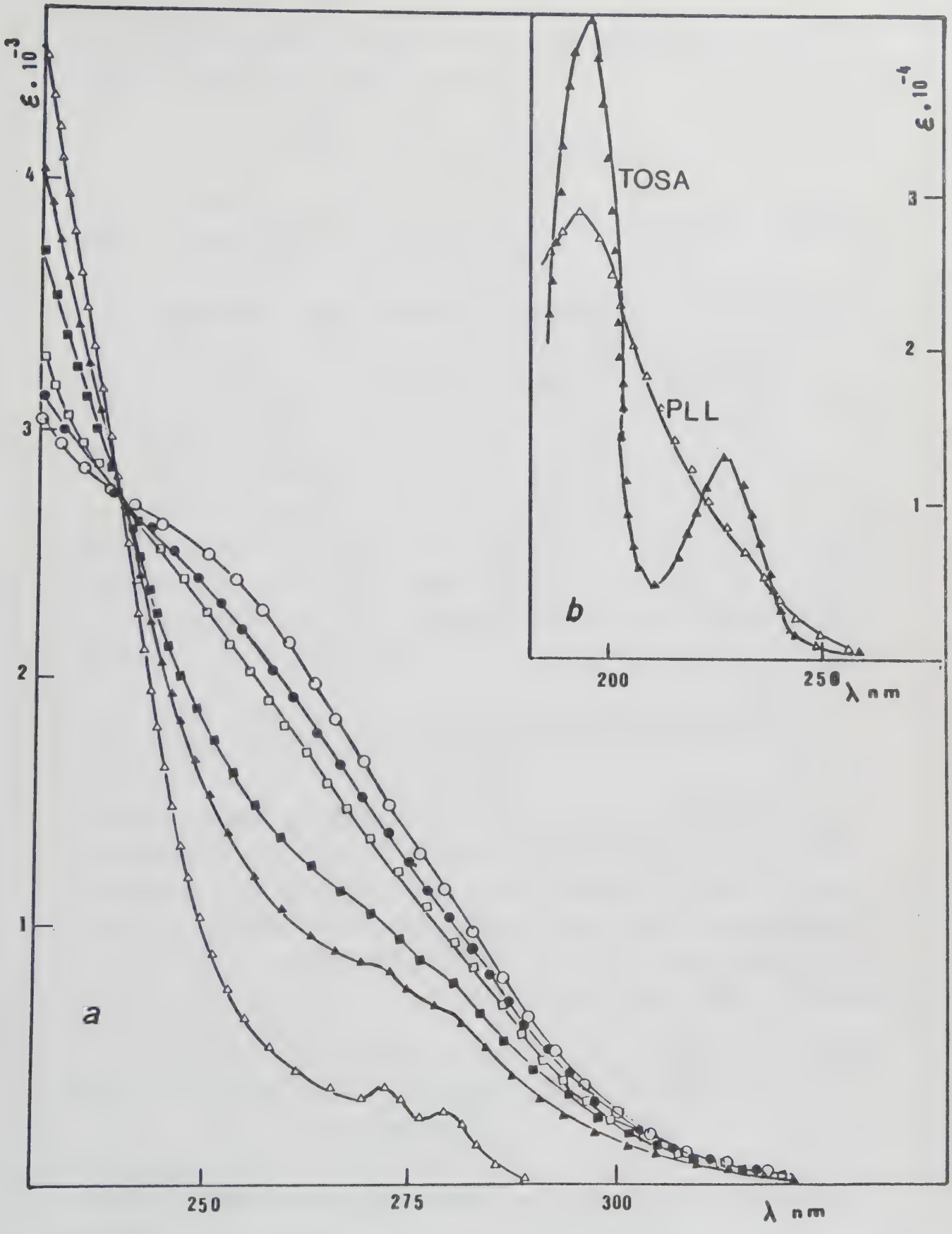


Figure 1-5a. Spectres d'absorption de PLL dans $NaClO_4$ 0,5M.
(PLL) = 0,001 M l = 0,1 cm
pH: △ △ 6,9; ▲ ▲ 11,2; ■ ■ 11,6; □ □ 12,3; ● ● 12,6; ○ ○ 13,1.
1-5b. Spectres comparés à α = 1 de PLL et TosA dans l'eau.

En utilisant la même méthode d'extrapolation que précédemment,nous avons trouvé

$$pK_1^H = 11,6 \text{ (dans } NaClO_4 \text{ 0,5M)}$$

1.5 MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE POLYELECTROLYTIQUE DES POLYCONDENSATS

Après nous être assurés de la structure chimique par les titrages,il fallait montrer que les polycondensats présentaient les caractères généraux des polymères et des polyélectrolytes.La méthode la plus évidente est la viscosimétrie.

Dans les solvants non dissociants,les polyélectrolytes se comportent comme des macromolécules non chargées.PLL est soluble dans le méthanol,l'acétone et la méthyléthylcétone. Lorsque les sites sont dissociés,les lois classiques de viscosité ne sont plus suivies.C'est ce qui se produit dans le DMF,l'eau et les bases.

1.5.1 Comparaison des viscosités de PLL-Ester,PLLMe et PLL dans divers milieux

-divers essais de préparation de PLL conduisent à des polycondensats de viscosité voisine ($|\eta|$ de 0,3 à 0,5 $dl.g^{-1}$ dans MeOH à 15°C).Nous n'avons pas fractionné les échantillons,les propriétés polyélectrolytiques étant indépendantes du degré de polymérisation à partir de quelques dizaines : les résultats donnés dans la suite du travail sont indépendants des échantillons.

-l'hydrolyse de PLL-Ester en PLL n'est pas dégradante,comme le montrent les valeurs voisines des viscosités.

	PLL-Ester	PLL	
$\|\eta\|^{25}_{\text{MeEtCétone}}$	0,55	0,53	$(dl.g^{-1})$

-la N-N'-méthylation transforme les propriétés en milieu basique

	PLLMe	PLL	
$\|\eta\|^{25}_{\text{KOH 1M}}$	0,1	1,3	$(dl.g^{-1})$

Bien que la force ionique soit très élevée,la densité de charge de PLL est triple de celle de PLLMe.En particulier, l'ionisation de la fonction située en ω provoque une extension importante des chaînes.

1.5.2 Caractère polyélectrolytique de PLL dans l'eau

L'ionisation de la fonction carboxylique crée des charges le long de la chaîne macromoléculaire.Nous reviendrons longuement par la suite sur l'importance de cet effet pour la conformation de PLL.Nous ne décrivons ici que quelques propriétés viscosimétriques dans l'eau et en fonction de la force ionique à taux de neutralisation constant.

1.5.2.1 Dans l'eau,la dilution à taux de neutralisation constant provoque une augmentation importante de la viscosité réduite.La macromolécule s'entoure de solvant et les ions compensateurs se répartissent dans un plus grand volume autour du polyion,de sorte que la charge nette augmente;l'expansion devient plus importante.Nous avons représenté les viscosités réduites pour plusieurs taux de neutralisation $\bar{\alpha}$ de PLL avec NaOH sur la Figure 1-6.L'effet polyélectrolytique est d'autant plus prononcé que $\bar{\alpha}$ est grand.Nous reviendrons sur ce point aussi dans la suite du Mémoire.On accède ainsi aux viscosités intrinsèques par la relation de FUOSS **(1-19)** (Tableau 1-2)

TABLEAU 1-2

Viscosités intrinsèques des solutions de PLL neutralisées par NaOH en milieu aqueux

$\bar{\alpha}$	$\lvert\eta\rvert$ ($dl.g^{-1}$ à 25°C)
0	0,38
0,10	0,69
0,15	1,18
0,20	2,54
0,25	3,89
0,40	8,70
0,70	21,9
1,00	33,9

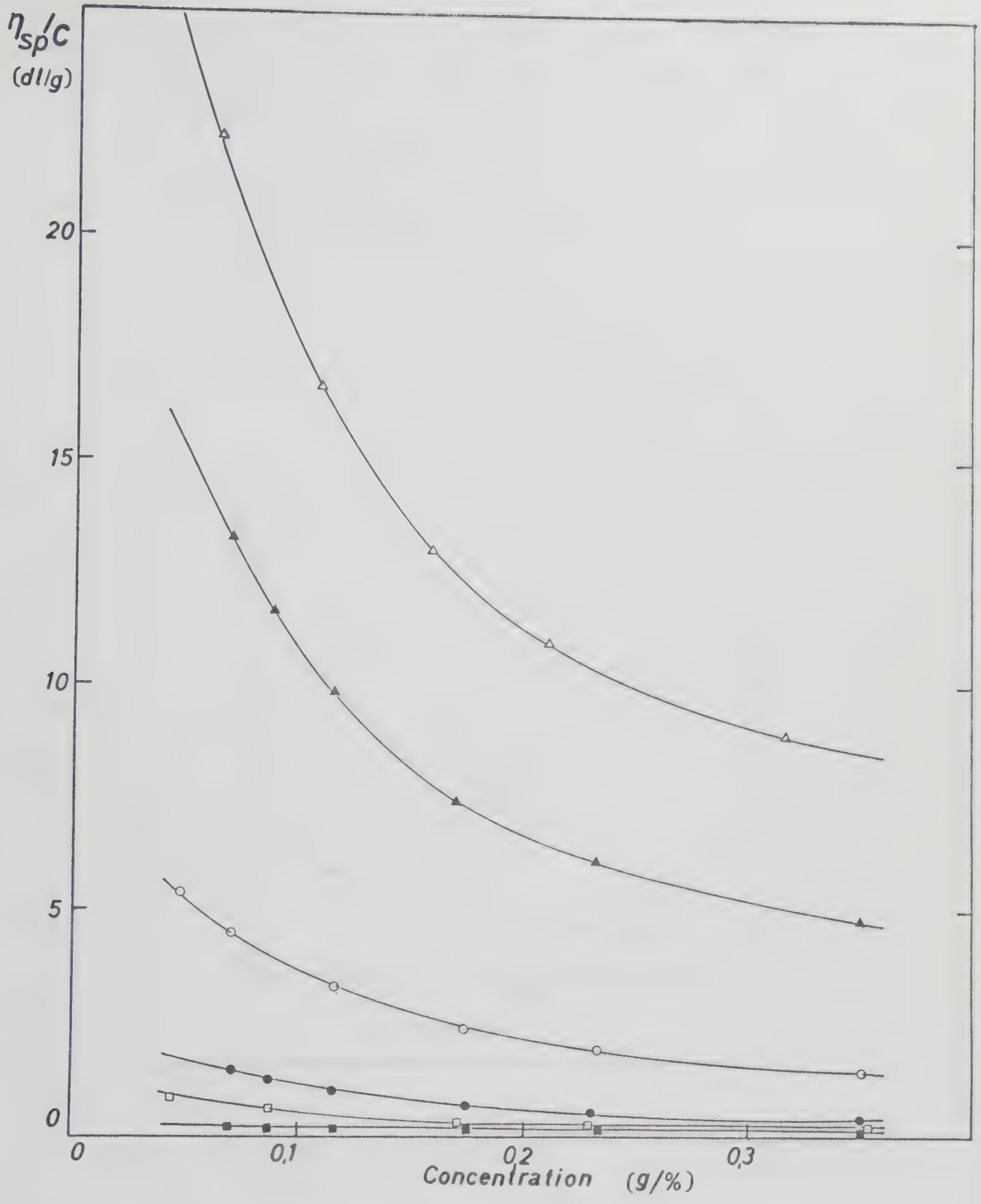


Figure 1-6. Variations de la viscosité réduite ($dl.g^{-1}$) en fonction de la concentration de PLL dans l'eau (en g %) pour divers taux de neutralisation α.
α : ■ ■ 0 ; □ □ 0,2 ; ● ● 0,25 ; ○ ○ 0,4 ;
▲ ▲ 0,7 ; △ △ 1,0 .

1.5.2.2 Influence de la force ionique (addition de sel)

Nous montrons dans le Chapître II que l'addition de sel fait disparaître l'effet polyélectrolytique (Figure 2-9).

Nous avons représenté sur la Figure 1-7 la variation de viscosité réduite à C_p constant (0,522%) en fonction de la concentration en $NaClO_4$ ($\bar{\alpha}$ = 1).

En appliquant la loi de PALS et HERMANS (1-20),on trouve pour $I \to \infty$, $|\eta| \simeq 0{,}12$ dl.g^{-1}.

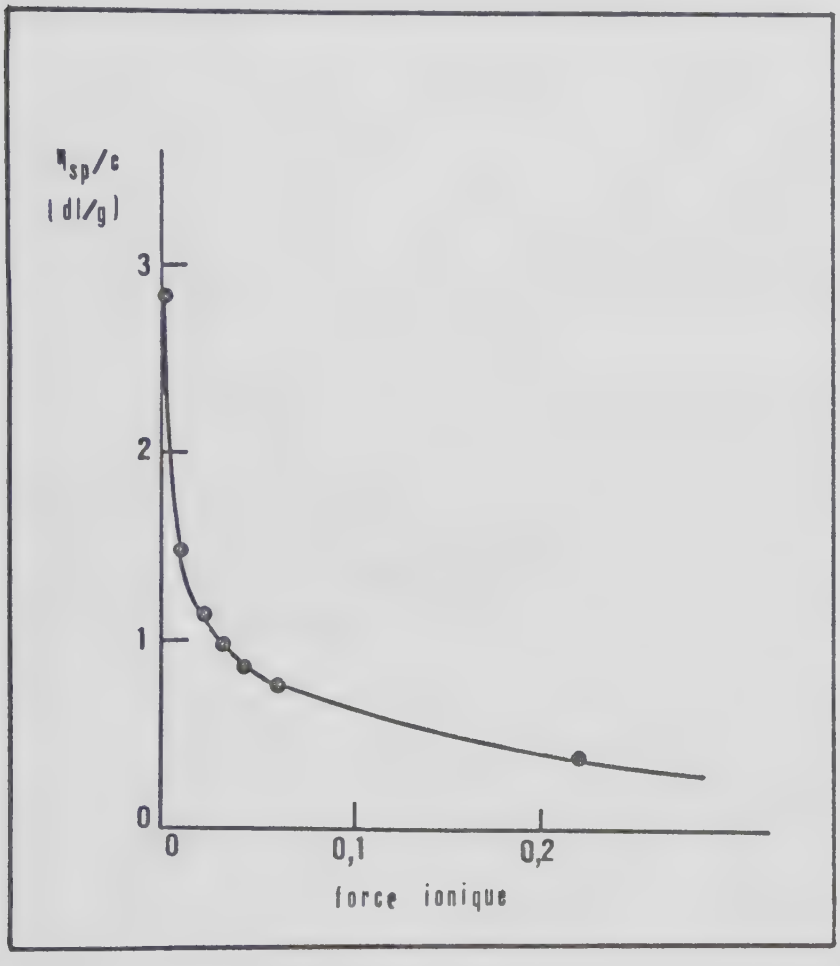


Figure 1-7. Viscosité réduite (dl.g^{-1}) de PLL (C_p =0,522%) à $\bar{\alpha}$ = 1 ,en fonction de la concentration en $NaClO_4$.

1.6 CONCLUSIONS

Nous avons décrit dans ce Chapître la méthode de synthèse et les caractéristiques de nouveaux polyélectrolytes obtenus par condensation d'un amino-acide diaminé et du disulfochlorure-1,3 benzène.Le titrage des groupes fonctionnels confirme la structure chimique.

On retrouve pour les polycondensats,les propriétés des petites molécules présentant la fonction sulfonamide α- carboxylique.Ceci paraissait prévisible dans la mesure où cette fonction résulte d'une réaction chimique identique:condensation d'un α-amino-acide monoaminé et d'un monosulfochlorure ou polycondensation d'un α-amino-acide diaminé et d'un disulfochlorure.

Nous avons montré par quelques mesures de viscosité que les polycondensats présentaient bien les caractères classiques des polyélectrolytes;nous possédons des macromolécules parfaitement définies.

L'étude de leur conformation dans l'eau fera l'objet des Chapîtres suivants.

(1-1) J.K.SEYDEL,*J.Pharm.Sci.*,57,1455(1968)

(1-2) J.P.GREENSTEIN et M.WINITZ,*"Chemistry of the Amino-acids"* J.Wiley and Sons Ed.,New-York,1961,Tome II,p.888

(1-3) J.MAYER,G.THIROT et C.CAULLET,*Bull.Soc.chim.*,4129(1971)

(1-4) J.S.FRITZ et R.T.KEEN,*Anal.Chem.*,24,308(1952)

(1-5) S.A.SUNDET,W.A.MURPHEY et S.B.SPECK,*J.Polym.Sci.*,40,389(195

(1-6) E.FISCHER,*Ber.*,45,369(1915)

(1-7) P.W.MORGAN,*"Condensation polymers by Interfacial and Solution methods"*,Intersc.Ed.,1965,p.305

(1-8) E.KATCHALSKY et M.SELA,*Adv.Protein Chem.*,13,243(1958)

(1-9) K.SAOTOME et R.C.SCHULZ,*Makromol.Chem.*,109,239(1967)

(1-10) G.I.TESSER et J.W.Van NISPEN,*Synt.comm.*,1,285(1971)

(1-11) E.MUTSCHLER et H.ROCHELMEYER,*Pharmazie*,15,582(1960)

(1-12) J.S.FABER,*J.Pharm.and Pharmacolog.*,6,187(1954)

(1-13) V.VESPE et J.S.FRITZ,*J.Am.Pharm.Assoc.*,41,197(1952)

(1-14) C.CIAMPA,C.GRIECO et C.SILIPO,*Farmaco*,(Pavia),Ed.Pract., 21,77(1966)

(1-15) F.CASSANI,*La chimica e l'industria*,53,834(1971)

(1-16) S.K.CHATTERJEE et N.D.GUPTA,*J.Polym.Sci.*,11,1261(1973)

(1-17) G.CHARLOT et B.TREMILLON,*"Les Réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus"*,Gauthier-Villars Ed.,1963,p.35

(1-18) M.PETIT-RAMEL, *Thèse de Doctorat*, n°A.O.532,Lyon,1969

(1-19) R.M.FUOSS,*J.Polym.Sci.*,3,603(1948)

(1-20) D.T.F.PALLS et J.J.HERMANS,*Rec.Trav.chim.Pays-Bas*, 71,433(1952)

D E U X I E M E P A R T I E

CONFORMATION DE PLL EN SOLUTION

CHAPITRE II

CORRELATION ENTRE LES INTERACTIONS D'ORIGINE NON ELECTROSTATIQUE ET LA CONFORMATION DE PLL DANS L'EAU ET DANS DES MELANGES HYDRO-ORGANIQUES

2.1 INTRODUCTION
- 2.1.1 Signification des courbes de titrages potentiométriques des polyacides carboxyliques
- 2.1.2 La notion de "transition de conformation"
- 2.1.3 Utilisation de la viscosimétrie

2.2 RESULTATS DES TITRAGES POTENTIOMETRIQUES ET VISCOSIMETRIQUES DE PLL DANS L'EAU
- 2.2.1 Titrages potentiométriques
- 2.2.2 Titrages viscosimétriques

2.3 DISCUSSION
- 2.3.1 Structure de l'eau liquide et hydratation des cations
- 2.3.2 Application à la conformation de PLL dans l'eau

2.4 RECHERCHE D'AUTRES FORCES DE COHESION DE LA FORME COMPACTE

2.5 COMPORTEMENT DE PLL DANS DES MELANGES ACETONE-EAU
- 2.5.1 Résultats
- 2.5.2 Evaluation de la variation d'enthalpie libre de transition dans l'eau

2.6 COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DE PLL DANS DES MELANGES UREE-EAU

2.7 CONCLUSIONS

2.1 INTRODUCTION

Le polycondensat entre la L-lysine et le disulfochlorure-1,3 benzène (PLL) n'est pas directement soluble dans l'eau.La neutralisation en retour d'un sel alcalin par un acide minéral fort conduit très rapidement à un précipité.

Des solutions de PLL dans l'eau sous forme protonée (PLLH) ont cependant été obtenues par passage d'un sel alcalin PLLM sur une résine échangeuse de cations sous forme H.L'échange

$$PLLM + H \rightarrow PLLH + M$$

est relativement lent et ne fait pas apparaître de sel, contrairement aux dosages en retour.Cette méthode est classique pour d'autres polyacides carboxyliques.

Les solutions de PLLH ainsi obtenues restent stables dans le temps,le pH et la viscosité ne variant pas.Nous avons pu ainsi étudier et analyser les courbes de neutralisation par les hydroxydes alcalins et N-tétraalkylammoniums.

Nous avons montré dans le Chapître I que PLL portait deux fonctions ionogènes:-COOH acide faible et $-SO_2-NH-$ acide très faible.Les sulfonamides ne s'ionisent pas dans le même intervalle de pH que les groupes carboxyliques et *nous n'étudierons dans ce Chapître que l'influence de la neutralisation de ces derniers sur la conformation des chaînes.*

Le degré d'ionisation sera défini par

$$\alpha = \frac{(COO^-)}{(COO^-)+(COOH)}$$

PLL étant un acide moyennement faible,α n'est différent du taux de neutralisation $\bar{\alpha}$ qu'en tout début de neutralisation. Nous avons toutefois toujours effectué les corrections d'auto-dissociation.Comme on le fait généralement pour l'étude des solutions de polyélectrolytes,nous assimilerons par la suite activités et concentrations .

2.1.1 Signification des courbes de titrage potentiométrique des polyacides carboxyliques

La constante de dissociation pK_o d'un acide carboxylique est reliée à la variation d'enthalpie libre de dissociation $\Delta G°$ par la relation

$$pK_o = (0,434/RT).\Delta G°$$

Pour les polyacides carboxyliques, un travail supplémentaire ΔG_{el} (excès d'énergie libre électrostatique) est nécessaire pour soustraire les protons au champ électrostatique local, lui-même fonction du degré d'ionisation α.

Pour chaque α

$$pK = pH + \log \frac{(1-\alpha)}{\alpha} = \frac{0,434}{RT}(\Delta G° + \Delta G_{el})$$

D'où l'équation générale des courbes de neutralisation

$$pH = pK_o - \log \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{0,434}{RT} \Delta G_{el}$$

$$pK = pK_o + \frac{0,434}{RT} \Delta G_{el}$$

$$\Delta pK = (0,434/RT).\Delta G_{el}$$

-*expérimentalement*, ΔG_{el} est égal à l'aire comprise entre la courbe de titrage expérimentale (pK,α) et la droite d'ordonnée $pK = pK_o$

-*théoriquement*, ΔG_{el} peut être calculé en résolvant l'équation de POISSON-BOLTZMANN. L'approximation de DEBYE-HUCKEL

$$e\psi << kT$$

qui exprime que l'énergie thermique est supérieure à l'énergie électrostatique n'est pas justifiée pour les polyélectrolytes.

De très nombreuses solutions s'appuyant sur des modèles géométriques ont été proposées.

Les modèles à symétrie cylindrique d'ALEXANDROWICZ et KATCHALSKY (2-1), puis de KOTIN et NAGASAWA (2-2), perfectionnés par la suite, sont ceux qui ont eu le plus de succès pour au moins deux raisons:

-d'une part, ils ne nécessitent pas d'approximation

-d'autre part, les calculs théoriques s'accordent bien avec les

résultats expérimentaux pour la plupart des polyélectrolytes synthétiques réguliers (acide polyglutamique (2-3)) ou localement rigides (carboxyméthylcelluloses (2-4)).

Le modèle à symétrie spérique d'HERMANS et OVERBEEK (2-5) est surtout limité aux protéines globulaires.

Quel que soit le modèle,les calculs prévoient un accroissement monotone du pK avec α;ceci est bien observé expérimentalement pour l'acide polyacrylique et les carboxyméthylcelluloses,mais non pour l'acide polyméthacrylique (PMA),ni même pour l'acide polyglutamique pour l'ensemble de ses deux conformations.

2.1.2 La notion de "transition de conformation"

Pour PLGA,l'explication est simple.Il a été montré par d'autres techniques que l'ionisation provoquait une dénaturation de la structure secondaire hélicoïdale en pelote statistique plus étirée.En faisant varier les paramètres structuraux des deux conformations DOMARD (2-6) a conclu que la courbe (pK,α) était significative en utilisant toujours le modèle à symétrie cylindrique.Par un traitement thermodynamique, NAGASAWA et HOLTZER (2-3) ont montré que la variation d' enthalpie libre ΔG_t° de la transition hélice non chargée - pelote statistique non chargée était proportionnelle au facteur RT/0,434 près,à l'aire comprise entre la courbe expérimentale (pK,α) et la courbe obtenue par extrapolation numérique vers $\alpha \to 0$ pour la forme pelote en fin de neutralisation.

Pour les polyélectrolytes faibles tels que PMA,la variation de potentiel électrostatique est soumise à plusieurs influences.On peut distinguer:
-les interactions à longue distance créées par l'ionisation des sites,et dont l'intensité dépend de la densité de charge,de la distance d'approche des ions compensateurs et de la constante diélectrique locale.Ces interactions ont une grande influence sur les dimensions moyennes des polyions,comme le montrent les changements de viscosité pendant la neutralisation des groupes ionisables.Lorsque les répulsions agissent seules,une extension progressive des chaînes se produit pour

contrebalancer l'augmentation du potentiel électrostatique (cas de PAA).
-les interactions à courte distance qui peuvent être provoquées par des liaisons H,des interactions de Van der Waals ou des interactions hydrophobes:*elles stabilisent des conformations compactes*.Ces interactions conduisent par exemple à un comportement différent de PMA vis à vis de PAA qui ne porte pas de groupes méthyles latéraux (2-7 à 9).

En général,les interactions coulombiennes agissent en même temps que les interactions à courte distance,et l'on observe un équilibre entre ces deux effets opposés.Parfois, l'effet des charges est faible et négligeable devant les interactions non électrostatiques.Ces anomalies disparaissent si la structure du solvant (eau) est modifiée,par exemple par addition d'urée ou d'un solvant organique miscible.SIMPSON et KAUZMANN (2-10) ont montré que l'urée diminuait la tendance qu'ont les groupes polaires à former des interactions hydrophobes,ce qui explique la dénaturation des protéines.De même,ANUFRIEVA et al. ont constaté (2-9) que l'état compact de PMA disparaissait dans les mélanges alcool-eau.Dans le même ordre d'idées,MULLER (2-11) a mis en évidence que le comportement viscosimétrique anormal de la P2VP dans l'eau (diminution de la viscosité réduite à taux de neutralisation partiel constant avec la dilution) disparaissait dans les mélanges méthanol - eau.

La compétition de ces différentes interactions rend difficile la description de l'ensemble de la courbe de neutralisation de ces polyélectrolytes flexibles par des modèles faisant appel à des forces purement électrostatiques.

En s'appuyant sur le modèle à symétrie spérique,ARNOLD et OVERBEEK (2-12) ont obtenu une bonne corrélation entre les rayons théoriques et calculés de la sphère équivalente à une chaîne de PMA,pour les faibles degrés d'ionisation,avec une

grande dispersion ensuite.A l'opposé,NAGASAWA et al.(2-13) ont abouti au résultat inverse avec le modèle à symétrie cylindrique.

L'intérêt porté à PMA s'explique par la simplicité de la molécule prise comme modèle de polymères biologiques. D'autres polyacides carboxyliques vinyliques flexibles de structure chimique plus complexe ont révélé un comportement potentiométrique similaire:citons les copolymères des acides acrylique et méthacrylique (2-14,15),de l'acide acrylique et de l'acrylate d'éthyle (2-16,17),de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthyle (2-18),de l'acide méthacrylique et du styrène (2-19),et de l'acide maléique et d'éthers alkylvinyliques (2-20,21,22) ou du styrène.

Le caractère commun de ces copolymères est la présence de substituants latéraux hydrocarbonés qui s'associent par interactions hydrophobes comme le soulignent tous les auteurs.La transition de conformation résulte alors de la transformation

pelote compacte (état a) → pelote statistique (b)

sous l'influence de la neutralisation.

Il faut souligner que cette notion est différente de celle proposée pour les polypeptides en raison de son origine,bien que les paramètres thermodynamiques de la transition puissent être obtenus selon un processus semblable.

Nous résumons dans la Figure 2-1 les différentes courbes (pK,α) que l'on peut rencontrer et qui résument les précédentes remarques.

On constate que la déviation de pK_a par rapport au pK_o n'est que rarement la conséquence des seules répulsions électrostatiques,d'autres interactions pouvant modifier son évolution.

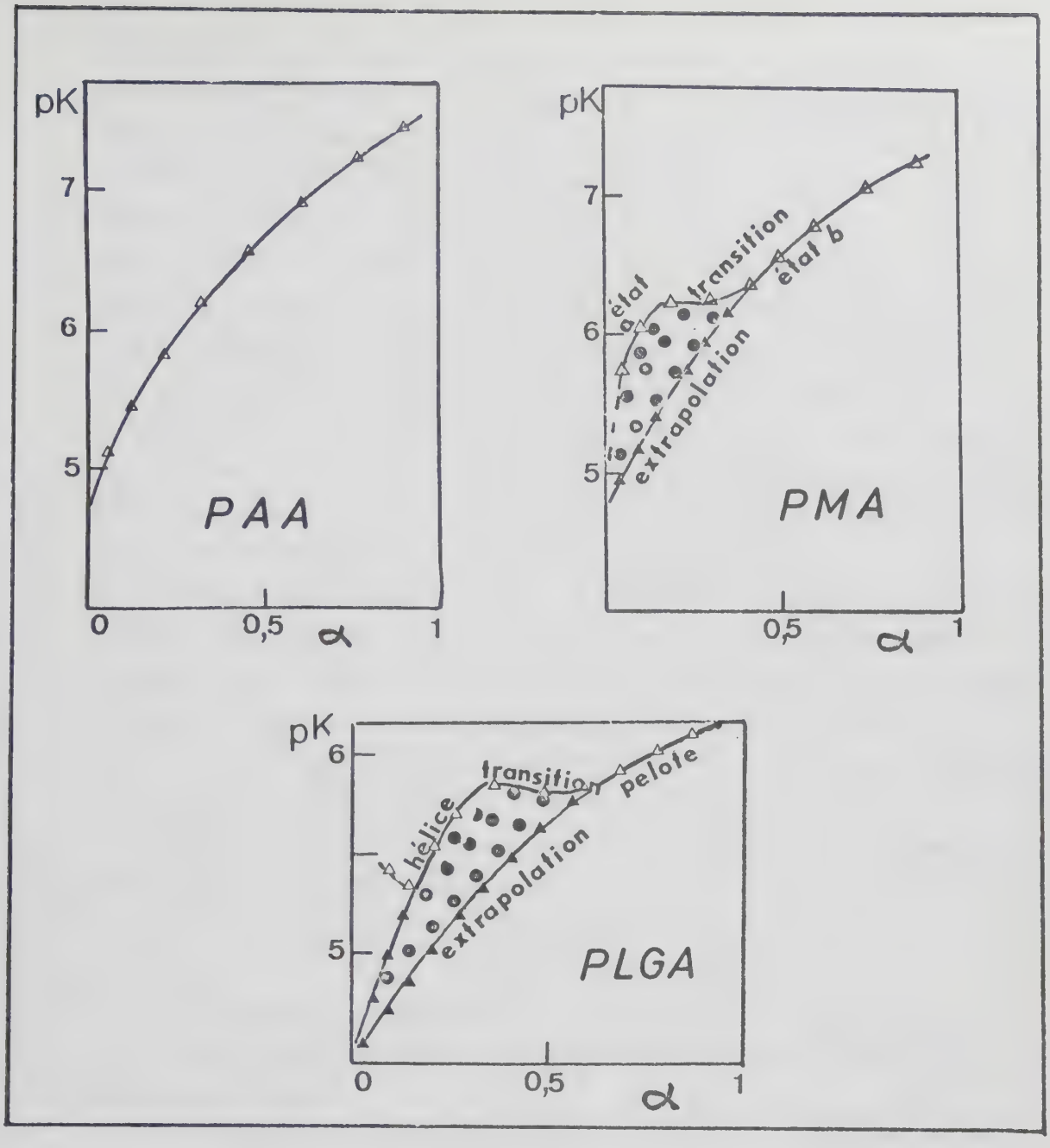


Figure 2-1.Variations théoriques et expérimentales (pK,α)
PAA et PMA d'après NAGASAWA et al. (2-13)
PLGA d'après NAGASAWA et HOLTZER (2-3)

2.1.3 Utilisation de la viscosimétrie

Afin de mieux décrire les phénomènes observés,il est souhaitable d'utiliser d'autres techniques indépendantes de la potentiométrie.La mesure de viscosité est une méthode

hydrodynamique simple et rapide,ce qui explique son utilisation fréquente pour l'étude de la conformation des chaînes de polymères.De nombreux auteurs ont montré que la viscosité des polyélectrolytes dépendait dans de larges proportions de leur degré d'ionisation.Ainsi,PAA en forme de pelote lorsqu'il est faiblement ionisé,se déploie en une chaîne sinueuse se rapprochant d'un batonnet lorsque l'ionisation augmente (2-12).La molécule flexible occupera un volume hydrodynamique plus grand qu'une molécule identique non ionisable.La mesure des viscosités à concentration en polymère constante peut donc renseigner *directement sur les interactions électrostatiques et indirectement sur la résultante de toutes les interactions.*

Nous avons montré dans le Chapître I que la dilution à degré d'ionisation constant entraînait un effet polyélectrolytique bien connu.A l'opposé,l'addition de sel se traduit par une importante diminution de viscosité en raison de l'effet d'écran qui masque les répulsions de charge (comportement classique d'un polymère).

Sauf indication contraire,toute la suite du travail est réalisée en l'absence de sel.

Ce Chapître comprendra:

-les résultats des titrages potentiométriques et viscosimétriques

-la discussion de la conformation des chaînes de PLL dans l'eau

-la description du comportement de PLL dans des mélanges acétone-eau

-la description du comportement de PLL dans des mélanges urée-eau

2.2 RESULTATS DES TITRAGES POTENTIOMETRIQUES ET VISCOSIMETRIQUES DE PLL DANS L'EAU

2.2.1 Titrages potentiométriques

Les titrages potentiométriques des solutions de PLL dans l'eau par les hydroxydes alcalins et N-tétraalkylammoniums sont représentés sur les Figures 2-2 et 2-3.

On observe pour les contre-ions Li^+,Na^+ (nous n'avons pas fait figurer ce dernier,mais il présente un comportement voisin de Li^+),K^+ et Me_4N^+ un important palier pour $0,2 < \bar{\alpha} < 0,8$ (Figure 2-2a).Le début du palier est progressivement déplacé vers des valeurs de $\bar{\alpha}$ supérieures dans la série des ammoniums quaternaires (Figure 2-3a).Dans tous les cas,le saut à l'équivalence est important.

Un tel comportement est à première vue anormal,si on le compare à des polyacides carboxyliques tels que PAA ou PMA.

Il est plus significatif de raisonner sur les variations de

$$pK_a = pH + \log \frac{1-\bar{\alpha}}{\bar{\alpha}}$$

déduites des données potentiométriques.

Tout d'abord,les pK_a croissent jusqu'à un $\bar{\alpha}$ critique ($\bar{\alpha}_c$) caractéristique de chaque contre-ion (Figures 2-2b et 2-4b)

TABLEAU 2-1

Valeurs de $\bar{\alpha}_c$

Contre-ion	Li^+	K^+	Me_4N^+	Et_4N^+	Pr_4N^+	Bu_4N^+
$\bar{\alpha}_c$	0,15	0,20	0,25	0,35	0,45	0,70

Après cette valeur critique,pK_a diminue.

Nous avons observé que les courbes de neutralisation correspondantes de la N-tosyl L-α-alanine (TosA) prise comme modèle,étaient dans l'eau indépendantes de ces ions compensateurs,ce qui exclut toute interaction spécifique

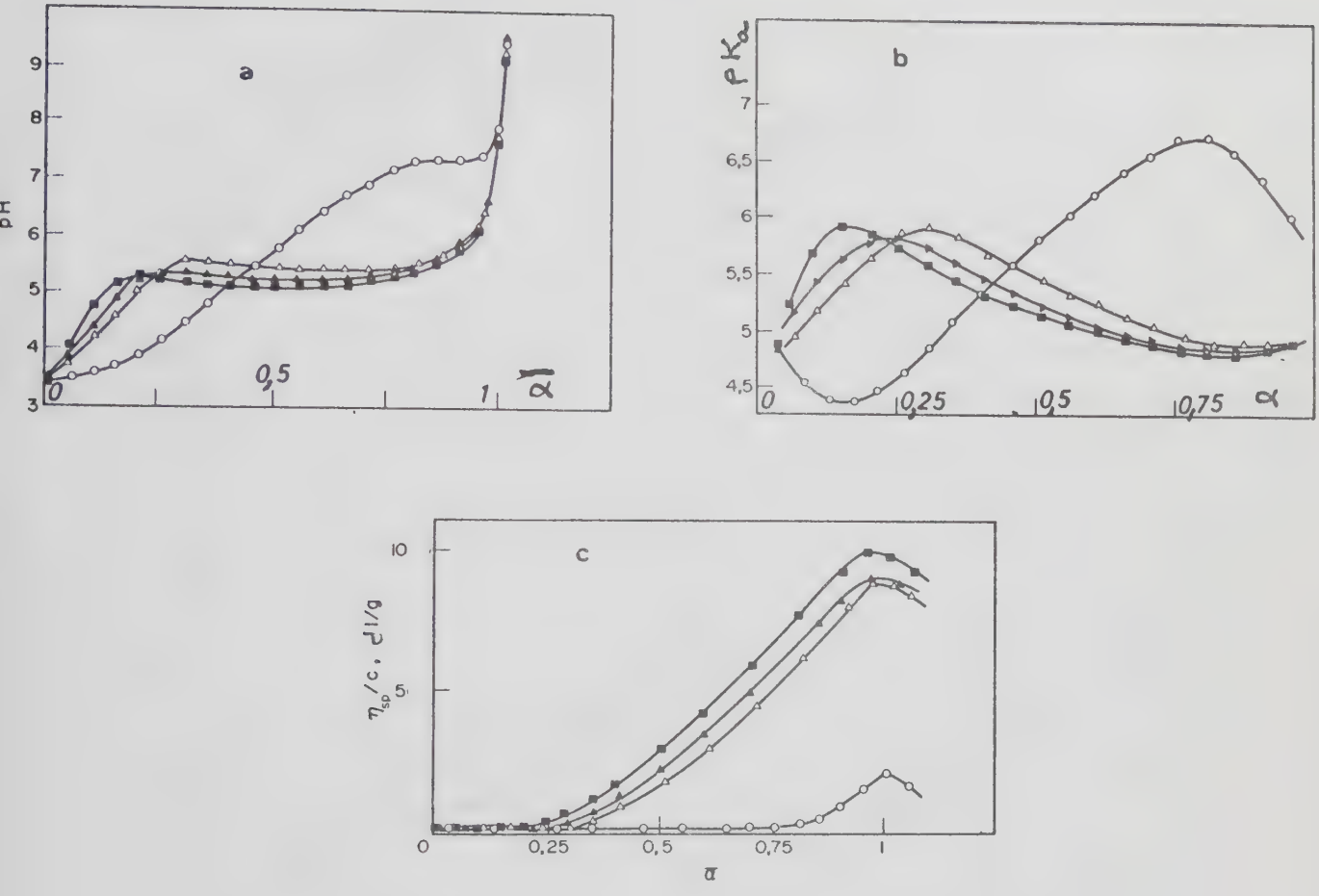


Figure 2-2. Titrages potentiométriques (a,b) et viscosimétriques (c) de solutions aqueuses de PLL ($C_n = 9{,}75.10^{-3}$M)
■ ■ LiOH; ▲ ▲ KOH; △ △ Me_4NOH; ○ ○ $^nBu_4NOH$.

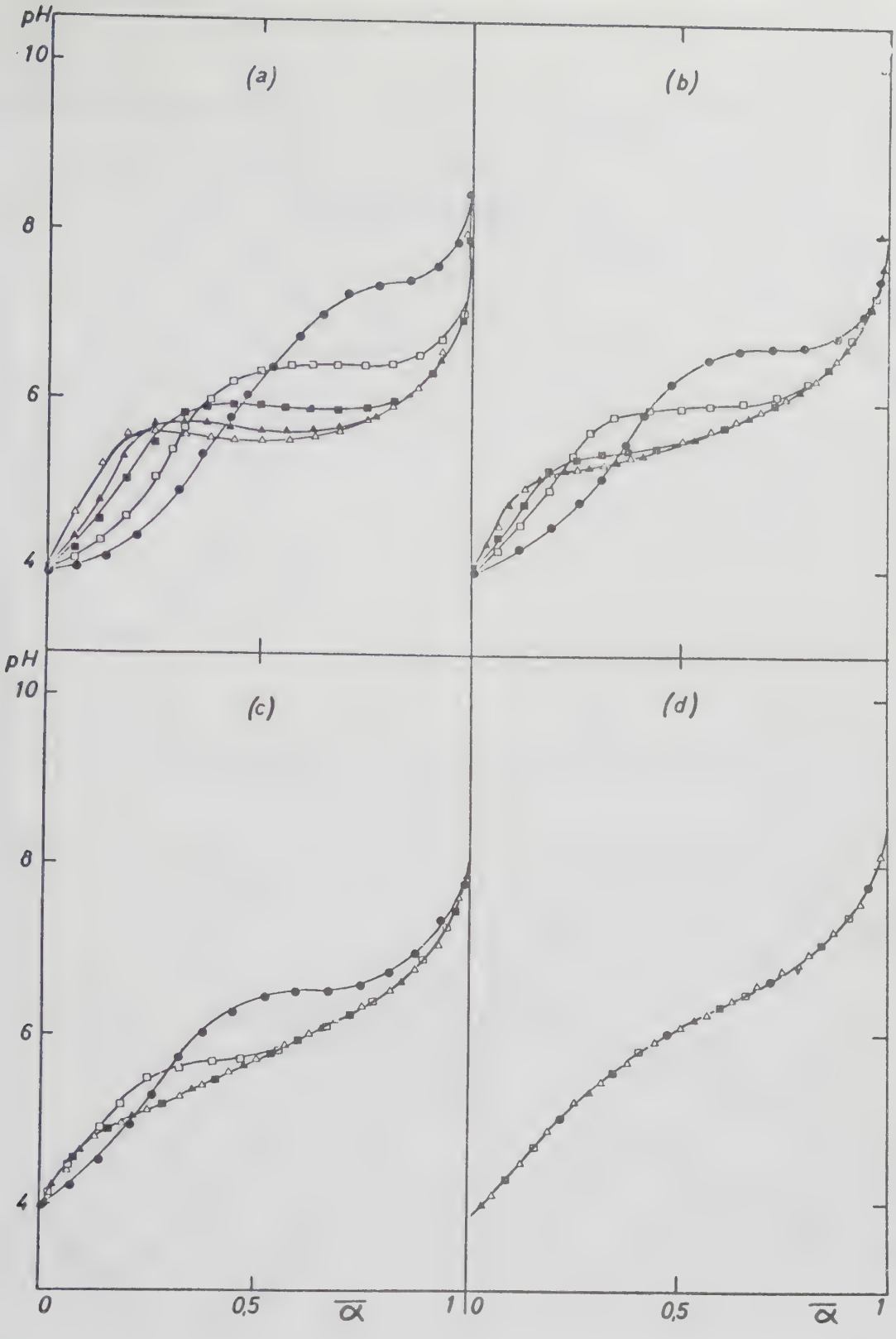


Figure 2-3.Titrages potentiométriques de PLL ($C_p = 2.10^{-3}$ M) dans l'eau et des mélanges acétone-eau
(a) eau (b) 21% acétone (en poids) (c) 30% (d) 42%

△ △ KOH; ▲ ▲ Me_4NOH; ■ ■ Et_4NOH; □ □ Pr_4NOH; ● ● Bu_4NOH

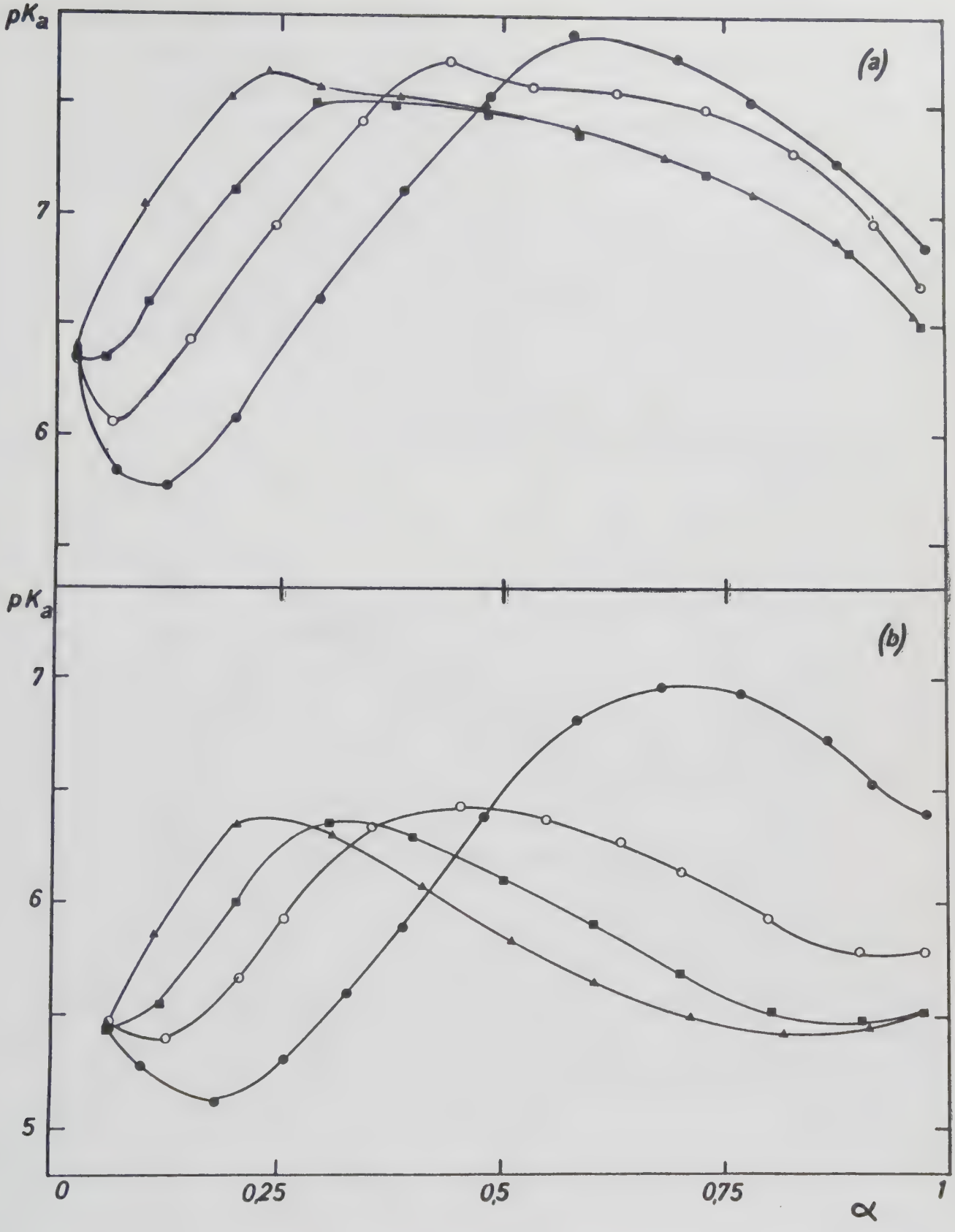


Figure 2-4. Variations de pK_a dans l'eau pour PLLMe ($C_p = 9{,}1.10^{-4}$ M) (a) et PLL ($C_p = 10^{-3}$ M) (b)

▲ ▲ Me_4NOH; ■ ■ Et_4NOH; ○ ○ Pr_4NOH; ● ● Bu_4NOH.

avec le groupe fonctionnel.

Les différences observées sont donc d'origine purement macromoléculaire.

Sur la Figure 2-5,nous avons représenté les variations de pK_a pour diverses concentrations en PLL neutralisé par KOH.

La diminution de pK_a à même $\bar{\alpha}$ pour des concentrations de plus en plus élevées en PLL est classique pour les polyélectrolytes.Il faut remarquer que la valeur de $\bar{\alpha}_c$ dépend peu de la concentration.

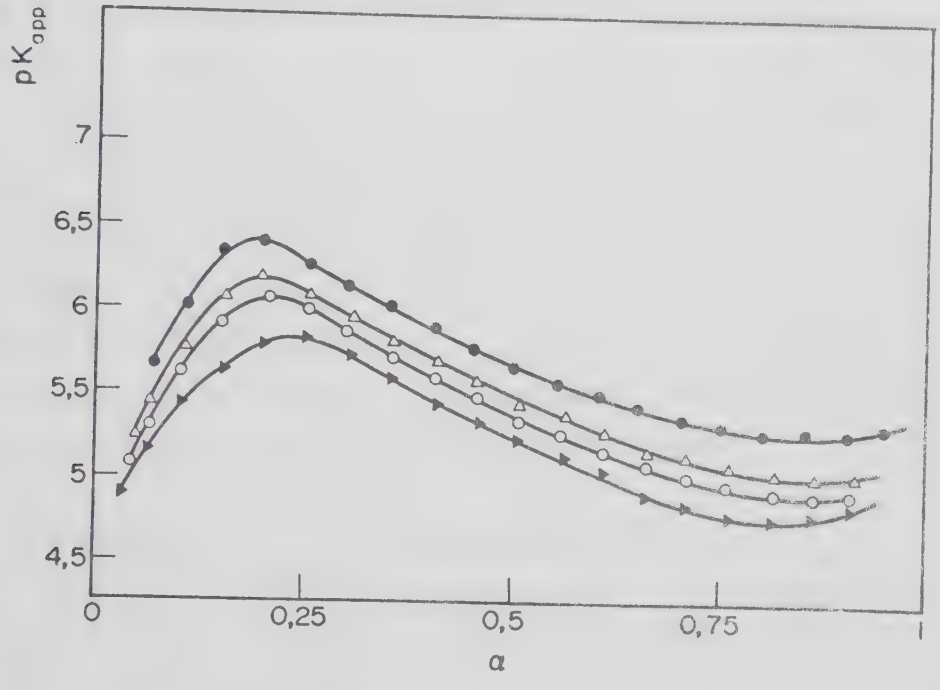


Figure 2-5.Variations de pK_a de PLL pour diverses concentrations,neutralisé par KOH.
C_p : ▶ ▶ $9,75.10^{-3}$; ○ ○ $4,87.10^{-3}$
△ △ $2,44.10^{-3}$; ● ● $9,75.10^{-4}$

2.2.2 Titrages viscosimétriques

Nous avons mesuré la viscosité réduite des solutions de PLL pendant leur neutralisation dans les mêmes conditions que les titrages potentiométriques.Les résultats sont reportés sur les Figures 2-2b et 2-6a.

Les particularités observées pour les titrages potentiométriques se retrouvent ici.Les viscosités réduites sont voisines,faibles et constantes pour tous les ions avant $\bar{\alpha}_c$(de l'ordre de 0,1-0,2 dl.g^{-1}).A partir de $\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_c$, les viscosités augmentent rapidement jusqu'à l'équivalence marquée par une cassure attribuable à l'effet d'écran des ions MOH en excès,tant que la fonction sulfonamide ne se neutralise pas.

Il faut remarquer que les viscosités sont dans l'ordre inverse des " affinités apparentes " déduites des seules données potentiométriques (en principe,plus les courbes de neutralisation sont déplacées vers les milieux acides,plus la fixation des contre-ions est importante et la viscosité faible).En réalité,cette notion n'a de justification que si l'on est certain que les phénomènes électrostatiques sont seuls en cause,ce qui n'est pas le cas ici.

La comparaison des viscosités réduites (η_{sp}/C) et non intrinsèques ($|\eta|$) est classique pour les études d'extension en fonction du taux de neutralisation.Nous montrons sur la Figure 2-7 (résultats du Tableau 1-2) que la même discontinuité se retrouve pour les valeurs de$|\eta|$ à partir de $\bar{\alpha}_c$.

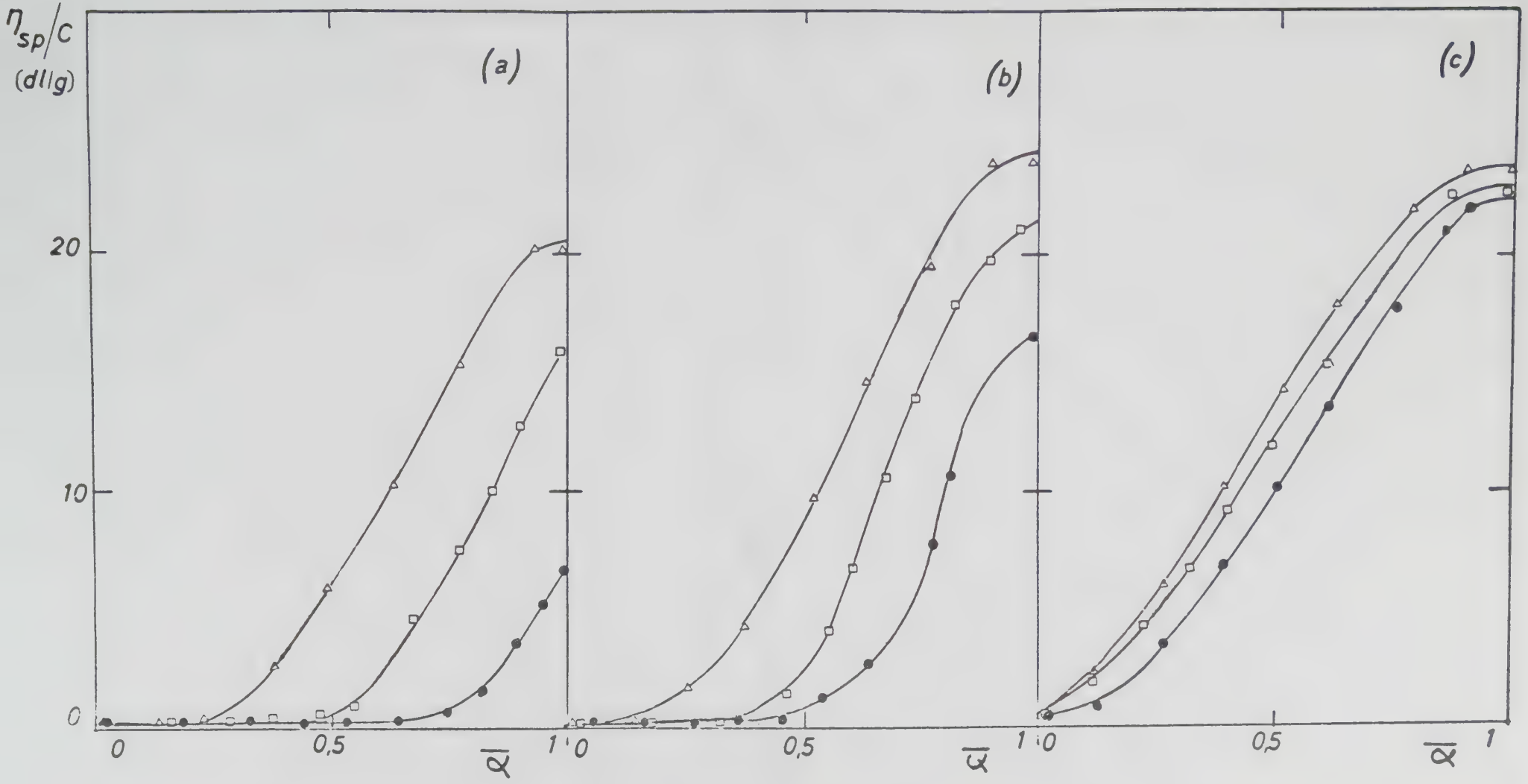


Figure 2-6. Variations de la viscosité réduite ($dl.g^{-1}$) de PLL ($C_P = 2.10^{-3}$ M) neutralisé par les hydroxydes MOH dans l'eau et dans des mélanges acétone-eau.
(a) eau (b) 21% acétone (c) 42% acétone
△ △ KOH; □ □ Pr_4NOH; ● ● Bu_4NOH.

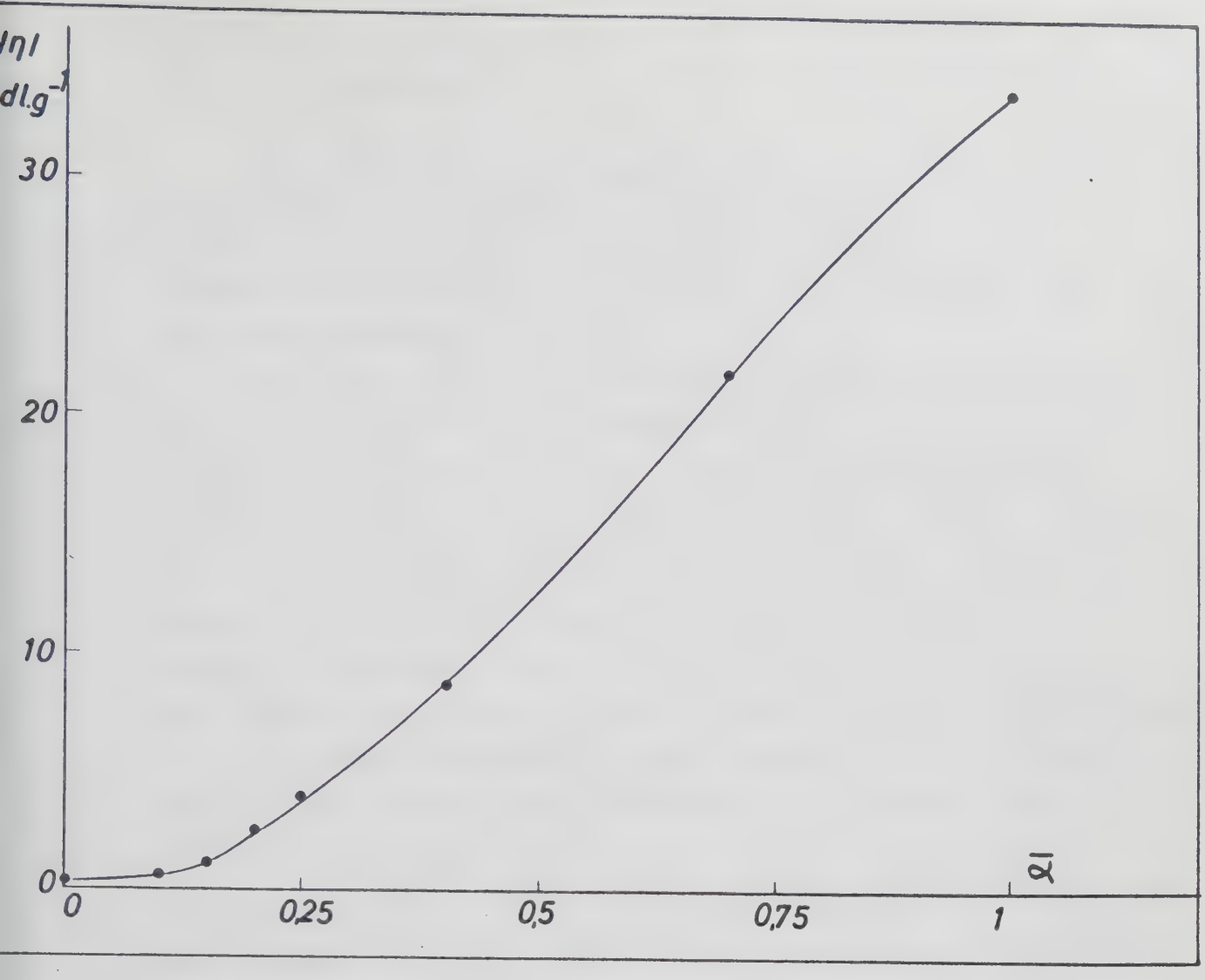


Figure 2-7. Viscosité intrinsèque ($dl.g^{-1}$) de solutions de PLL neutralisées par NaOH dans l'eau.

2.3 DISCUSSION

Les résultats de ce Chapître sont inhabituels pour des polyélectrolytes flexibles et doivent être interprétés à partir de la structure particulière de PLL,en faisant intervenir le bilan des interactions possibles dans ses solutions aqueuses.

Pour tous les contre-ions,la viscosité reste constante et faible tant que le pK_a augmente.Ceci indique que la densité de charge augmente à volume hydrodynamique sensiblement constant.Inversement,à partir d'$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_c$,les chaînes s'étendent en même temps que le pK_a diminue.

La conformation des chaînes est la résultante des interactions électrostatiques à longue distance entre groupes ionisés qui assurent l'extension,et les interactions non électrostatiques à courte distance qui ont un effet opposé.

Le comportement particulier observé pour PLL suggère qu'il faut examiner simultanément la solvatation des contre-ions et du squelette.

Il nous paraît opportun de rappeler ici quelques résultats concernant la structure de l'eau et l'hydratation des cations.

2.3.1 Structure de l'eau liquide et hydratation des cations

On admet actuellement que l'eau liquide est un mélange de molécules libres et de molécules liées par liaisons H qui forment des essaims(2-24,25).L'hydratation des molécules dissoutes est différente,selon qu'il s'agit de solutés polaires ou apolaires:

-les cations alcalins orientent et figent les dipôles permanents des molécules d'eau dans leur voisinage (Figure 2-8a,modèle de FRANK et WEN (2-26)).Dans la zone A,l'eau est fortement structurée.Dans la zone C,l'influence de l'ion ne se fait plus

sentir,et l'eau reste "normale".La zone B est intermédiaire,mais plus "liquide" que l'eau ordinaire,donc moins visqueuse.

Cette notion doit être nuancée en fonction du rapport charge/rayon ionique.Quand ce rapport est élevé (Li^+),la zone A est importante.Quand il est faible,la zone B a plus d'influence (Cs^+).

-les mesures thermodynamiques de dissolution des hydrocarbures dans l'eau ont montré (2-27,28,29) un effet entropique important ($\Delta S<0$).La dissolution s'accompagne d'une organisation des molécules d'eau autour des groupes hydrophobes pour former des "cages" rappelant la formation des clathrates (2-24) ("hydratation hydrophobe").

Le cas des cations N-tétraalkylammoniums est encore plus complexe.Lorsque les chaînes aliphatiques sont courtes (Me_4N^+ et Et_4N^+),l'effet ionique l'emporte encore.Par contre, pour Pr_4N^+ et Bu_4N^+ ,c'est l'effet hydrophobe qui devient prépondérant (2-30)(Figure 2-8b).

Par ailleurs,comme l'interaction des groupes non polaires avec l'eau n'est pas favorable,ces cations ont tendance à se rapprocher en remplaçant leurs interactions avec l'eau par des interactions mutuelles (2-31).C'est ce que l'on appelle la "liaison hydrophobe"(Figure 2-8c).

Nous avons regroupé dans la Figure 2-8 ces diverses situations.

2.3.2 Application à la conformation de PLL dans l'eau

En ne faisant intervenir que les seules interactions électrostatiques,on considère que les contre-ions ammoniums quaternaires sont moins attirés que les alcalins par les sites acides des polyélectrolytes en raison de leur distance d' approche importante;ils servent généralement de référence pour l'étude de la déshydratation partielle des autres ions compensateurs (2-32).

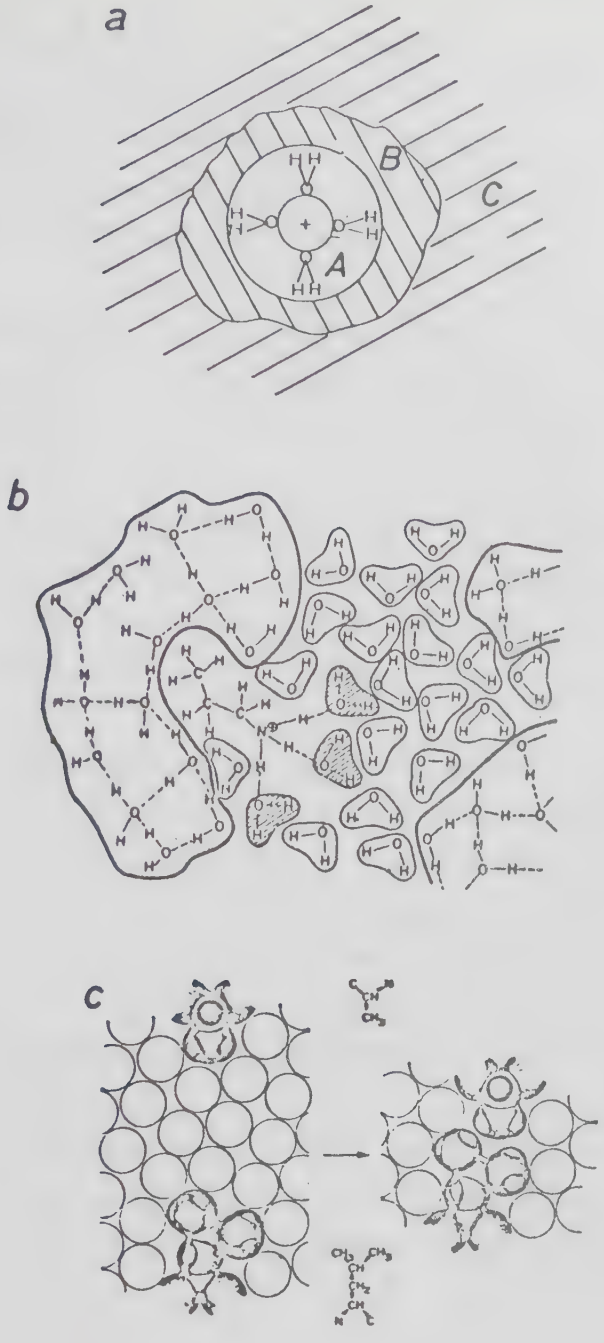


Figure 2-8.(a) hydratation des cations d'après FRANK et WEN (2-26)
(b) hydratation hydrophobe de l'ion N-propylammonium
(c) formation d'une "liaison hydrophobe"(2-31)

En réalité,nos résultats montrent que ceci n'est justifié que si la densité linéaire de charge est élevée (groupes ionogènes rapprochés),et que si les zones d' hydratation des chaînes et des contre-ions ammoniums quaternaires ne peuvent se recouvrir.

La structure de PLL se caractérise:
-par une chaîne principale flexible composée d'importantes séquences hydrocarbonées aliphatiques et aromatiques,
-par l'absence de chaîne latérale,
-par la fonction sulfonamide située dans la chaîne principale,
-et par l'éloignement entre groupes carboxyliques (de 20 à 25 Å selon le type d'enchainement,lorsque la chaîne est totalement étirée).

A taux de neutralisation nul,les parties apolaires des chaînes de PLL s'associent par interactions hydrophobes pour que leur surface de contact avec l'eau soit minimum.Par contre,les sites ioniques restent compatibles avec le solvant et se placent à l'interface pelote-eau.Ceci n'est qu'une vue globale car les fonctions acide sont situées près de la chaîne ,contrairement aux polysavons,et certaines sont incluses dans la pelote.

Le polymère reste en solution en raison de l'autodissociation (α= 0,05 pour $C_p = 10^{-2}M$) ,mais on peut considérer qu'il constitue une microphase organique déjà proposée pour les protéines (2-33,34).

Les cations alcalins ne peuvent s'entourer que d'eau, même s'ils se déshydratent partiellement au voisinage des chaînes de polyélectrolytes (2-35,42).Dans un premier temps, les cations alcalins peuvent neutraliser les sites situés en surface.Mais par la suite,leur affinité pour l'eau ne les rend pas compatibles avec le milieu interne des pelotes.Comme ils ne peuvent s'entourer que d'eau,ce sont les chaînes qui doivent se déplier pour que le système reste stable.Ceci

correspond au taux de neutralisation critique $\bar{\alpha}_c$ pour lequel la viscosité commence à augmenter.

Dans le cas des cations N-tétraalkylammoniums les groupes alkyle ont une hydratation hydrophobe qui évolue de Me_4N^+ à Bu_4N^+.Ces cations s'approchant de la chaîne de PLL par attraction électrostatique influent à leur tour sur les couches d'hydratation de l'ensemble polymère-contre-ion.

L'eau ne peut se structurer indéfiniment dans ces couches;par ailleurs,l'ionisation crée des répulsions de charge.*Aussi,les chaînes de PLL prennent toujours la conformation la plus compatible avec la résultante des interactions hydrophobes et des répulsions de charge.*

Cette incompatibilité du système avec l'eau peut aller jusqu'à la précipitation des chaînes de PLL lorsqu' il est neutralisé par l'hydroxyde de N-tétrapentylammonium. Alors que les solutions de PLL à $\bar{\alpha} = 0$ sont claires , leur neutralisation par cet hydroxyde provoque un louche de plus en plus intense,et l'on n'observe plus de saut de potentiel à l'équivalence.

Ces observations sont à relier avec des mesures de "concentration micellaire critique" (c.m.c.) de quelques sulfates de n-dodécyles dans l'eau et dans des mélanges urée-eau (2-36).Dans l'eau,les c.m.c. augmentent de Me_4N^+ à Li^+.Par contre,l'addition d'urée tend à rapprocher les valeurs de c.m.c. .

On peut se demander si les cations N-tétraalkylammoniums ne stabilisent pas la forme compacte directement par interactions hydrophobes entre les groupes apolaires du polymère et du cation compensateur.Nous avons relevé dans la littérature que certains polymères ne portant pas de sites ionogènes se dissolvaient en présence d'un excès de sel de N-tétrabutylammonium,alors qu'ils ne sont pas

solubles dans l'eau directement (2-37).Ces polymères deviennent alors des polyélectrolytes forts par un processus de "salting-in".Pour PLL,on observe l'inverse:les viscosités à $\bar{\alpha}$=1 sont d'autant plus faibles dans les sels d'ammonium quaternaires que ceux-ci ont un caractère hydrophobe plus prononcé (Tableau 2-2,Figure 2-9)

TABLEAU 2-2

Viscosités intrinsèques de PLL dans divers sels ($I=5.10^{-3}$) à $\bar{\alpha}$ = 1

Sel	$\lvert\eta\rvert$ ($dl.g^{-1}$)
KCl	3,1
Me_4NCl	3,2
Et_4NCl	2,85
Pr_4NCl	2,15
Bu_4NCl	0,40

($\lvert\eta\rvert_{H_2O} \simeq 30$ $dl.g^{-1}$ pour tous les contre-ions)

PLL est un polyélectrolyte faible auquel on ne peut appliquer le raisonnement du "salting-in".Ce point reste à approfondir.

2.4 RECHERCHE D'AUTRES FORCES DE COHESION DE LA FORME COMPACTE

Nous avons décrit le comportement de PLL en ne faisant intervenir que des interactions intramoléculaires de type hydrophobe.*On peut se demander si des liaisons H acide-acide, acide-sulfonamide ou sulfonamide-sulfonamide peuvent intervenir dans la stabilisation de la forme compacte.*

*-Influence de l'éloignement des fonctions carboxyliques.*La plupart des auteurs concluent (2-18,38) que les liaisons H entre fonctions carboxyliques ne constituent pas la cause principale de stabilisation de l'état compact de PMA.En effet,des copolymères PMA-méthacrylate de méthyle de composition variable montrent un même comportement potentiométrique si

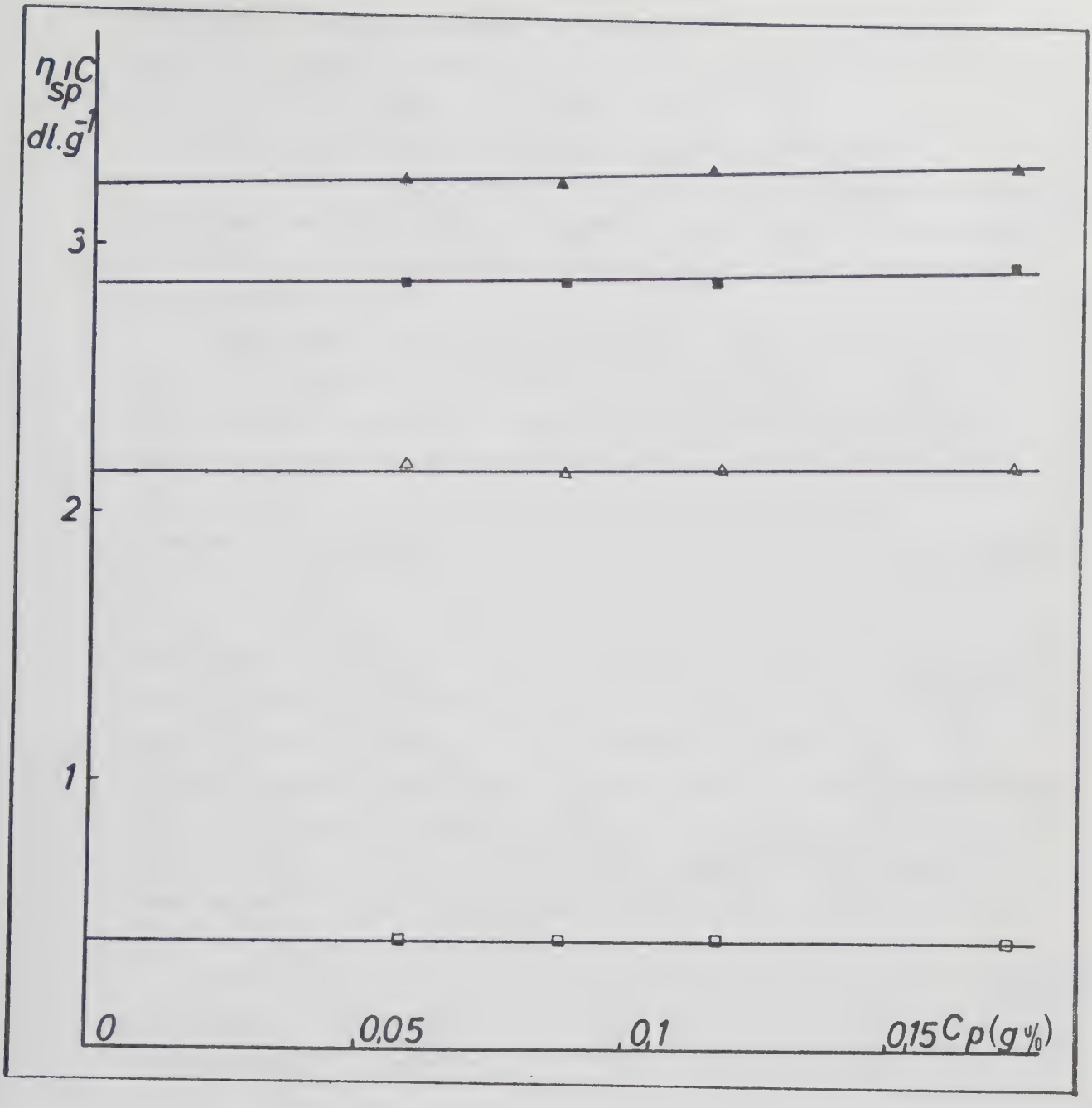


Figure 2-9. Viscosité intrinsèque ($dl.g^{-1}$) de solutions de PLL (α=1) avec des sels d'ammoniums quaternaires 0,005 M.
▲ ▲ Me_4NCl; ■ ■ Et_4NCl; △ △ Pr_4NCl; □ □ Bu_4NCl.

l'on prend comme variable la charge (produit du degré d'ionisation par le taux d'hydrolyse).Cette interprétation reste discutable dans la mesure où,si l'éloignement des fonctions a tendance à diminuer le potentiel électrostatique et le pK,le remplacement d'un groupe acide par un groupe ester augmente par contre le caractère hydrophobe et le pK avant la transition de conformation,s' il y a lieu.

Nous avons comparé les titrages potentiométriques de PLL et de son homologue PLDAB qui porte deux groupes $-CH_2-$ en moins dans la chaîne principale (Figure 2-10). PLDAB se comporte comme un acide plus fort que PLL,ce qui ne serait pas le cas si les liaisons H entre groupes -COOH étaient un facteur important de stabilisation, car ces groupes sont plus proches dans PLDAB que dans PLL.

-*Influence de la fonction sulfonamide*.La fonction sulfonamide est également de nature à former des liaisons H.Nous avons transformé PLL en son dérivé N-N'-méthylé partiellement ($PLLMe_x$) ou entièrement (PLLMe).Les titrages potentiométriques (Figure 2-10 et 2-4a) montrent que PLLMe se comporte comme un acide plus faible que PLL. Contrairement à PLDAB,PLLMe a un caractère hydrophobe plus prononcé que PLL puisqu'il porte deux groupes $-CH_3$ latéraux supplémentaires.

Nous avons observé pour une série de $PLLMe_x$ une progression des courbes de titrage vers des milieux de moins en moins acides;ceci est valable pour tous les contre-ions (Figure 2-10).

Nous reviendrons plus quantitativement sur les comportements comparés de PLL,PLLMe et PLDAB dans le paragraphe 2.5.Soulignons ici que les modifications chimiques de PLL influent notablement sur le comportement potentiométrique.L'affaiblissement ou le renforcement du caractère hydrophobe modifient plus les résultats qu'une simple explication par les seules liaisons H.Celles-ci existent certainement,mais sont peut-être plus une conséquence que la cause primaire des phénomènes observés.

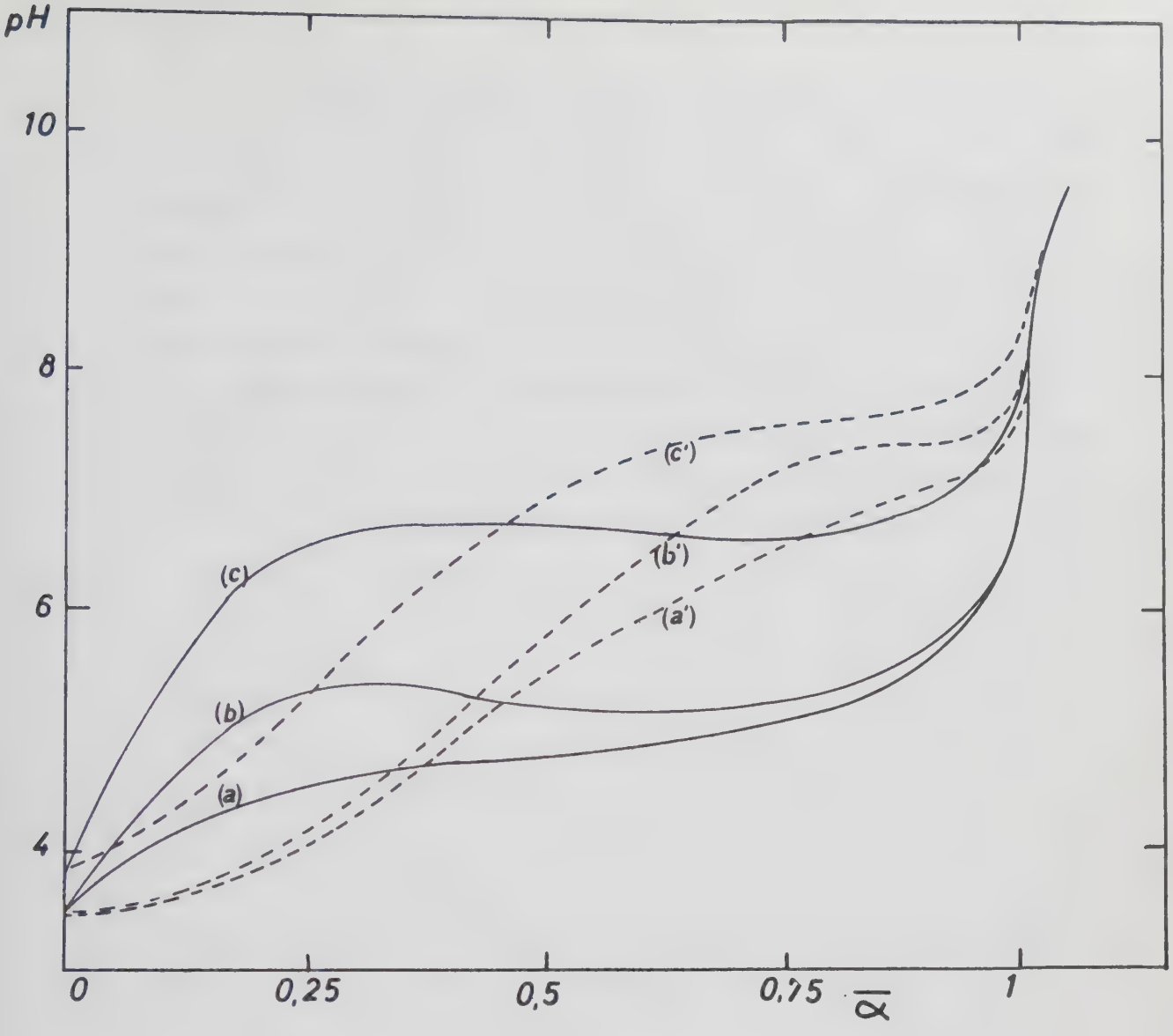


Figure 2-10. Courbes de neutralisation (dans l'eau) de PLDAB (a), PLL (b) et PLLMe (c) par KOH et (a'), (b'), (c') par Bu_4NOH (C_p=0,01M)

Le comportement de PLL en solution aqueuse s' explique d'une manière satisfaisante en faisant intervenir des interactions hydrophobes entre groupes apolaires.Ces interactions reflètant le rôle du solvant,il est intéressant de modifier la nature de ce dernier pour influer sur ces interactions d'origine non électrostatique.L'addition d'un meilleur solvant des groupes apolaires et miscible à l'eau doit diminuer et même annuler les interactions hydrophobes.De tels travaux ont été réalisés pour PMA dans des mélanges alcool-eau (2-9,39) et pour la P2VP dans le méthanol (2-11) confirmant une telle évolution.

2.5 COMPORTEMENT DE PLL DANS LES MELANGES ACETONE-EAU

L'acétone est un bon solvant de PLL.Son addition à l'eau doit donc atténuer les phénomènes dus aux interactions hydrophobes.

Plus précisèment,l'addition d'acétone à l'eau:
-diminue la constante diélectrique du milieu (ε=78 pour l'eau,ε=53 pour le mélange à 42% en poids d'acétone (2-40)). On sait que les mélanges acétone-eau sont moins dissociants que l'eau seule:pour les acides carboxyliques

$$pK_{H_2O} - pK_{Ac\text{-}H_2O\ 50/50} = -1,6 \quad (2\text{-}40)$$

-modifie la solvatation des chaînes;il est probable qu'il y ait solvatation préférentielle des chaînes par l'acétone,tandis que les sites ioniques restent solvatés préférentiellement par l'eau.

2.5.1 Résultats

Les Figures 2-3b,c,d et 2-6b,c (pages 37et 41) représentent respectivement les comportements potentiométriques et viscosimétriques de PLL dans les mélanges acétone-eau à 21,30 et 42% d'acétone.

L'addition d'acétone fait disparaitre progressivement les particularités des courbes qui expriment les manifestations des effets hydrophobes.Deux résultats doivent être soulignés:
-*dans les mélanges acétone-eau à 21 et 30%*,le comportement de PLL reste voisin de celui qu'il a dans l'eau.Il est encore possible de définir un $\bar{\alpha}_c$ correspondant au palier potentiométrique et au début de l'accroissement de viscosité.Il faut toutefois remarquer que dans des conditions analogues et pour un même cation compensateur,$\bar{\alpha}_c$ est d'autant plus faible que le pourcentage d'acétone est élevé.
-*dans le mélange acétone-eau à 42%* ,le comportement de PLL devient semblable à celui d'un polyacide carboxylique sans transition conformationnelle:la nature du contre-ion n'a plus d'effet marqué,le pK_a (Figure 2-11a) et la viscosité réduite

(Figure 2-6c) augmentent de façon monotone avec le degré d' ionisation.

L'addition d'acétone remplace les interactions polymère-polymère intramoléculaires par des interactions polymère-solvant.La structure devient plus perméable au milieu et permet au travail d'extension de se manifester sans contrainte.

Ceci est en accord avec l'accroissement immédiat des viscosités en début de neutralisation dans le mélange contenant suffisamment d'acétone (42%).

On peut remarquer qu'à $\bar{\alpha}$=1 pour PLL-K,les viscosités réduites sont sensiblement identiques dans les trois milieux (0,21 et 42% d'acétone);pour ce contre-ion,les dimensions des chaînes ne dépendent que des répulsions électrostatiques et non de la nature du solvant,si celui-ci reste suffisamment polaire,ce qui est bien le cas ici.On constate bien que l'influence de l'acétone est notable surtout en début de neutralisation pour avancer et même faire disparaitre la transition et $\bar{\alpha}_c$.

2.5.2 Evaluation de la variation d'enthalpie libre de la transition dans l'eau

Pour les polyélectrolytes stéréoirréguliers,il est possible d'évaluer la variation d'enthalpie libre ΔG_t° du passage de l' état compact non ionisé à un état étiré fictif à ionisation nulle (2-3).La valeur de ΔG_t° reflète le travail demandé par le changement d'état.

Nous avons représenté sur la Figure 2-11a les variations de pK_a des solutions de PLL neutralisées par KOH dans plusieurs mélanges acétone-eau.Les pK_a ont été calculés par la relation d'HENDERSON-HASSELBACH,les pH étant mesurés par l'électrode de verre après standardisation par des tampons aqueux.Il s'agit donc de pK_a sans correction de milieu.On remarque qu'ainsi déterminés,ils sont d'autant moins élevés en début de neutralisation que la proportion d'acétone est grande,l'inverse se produisant en fin de neutralisation.

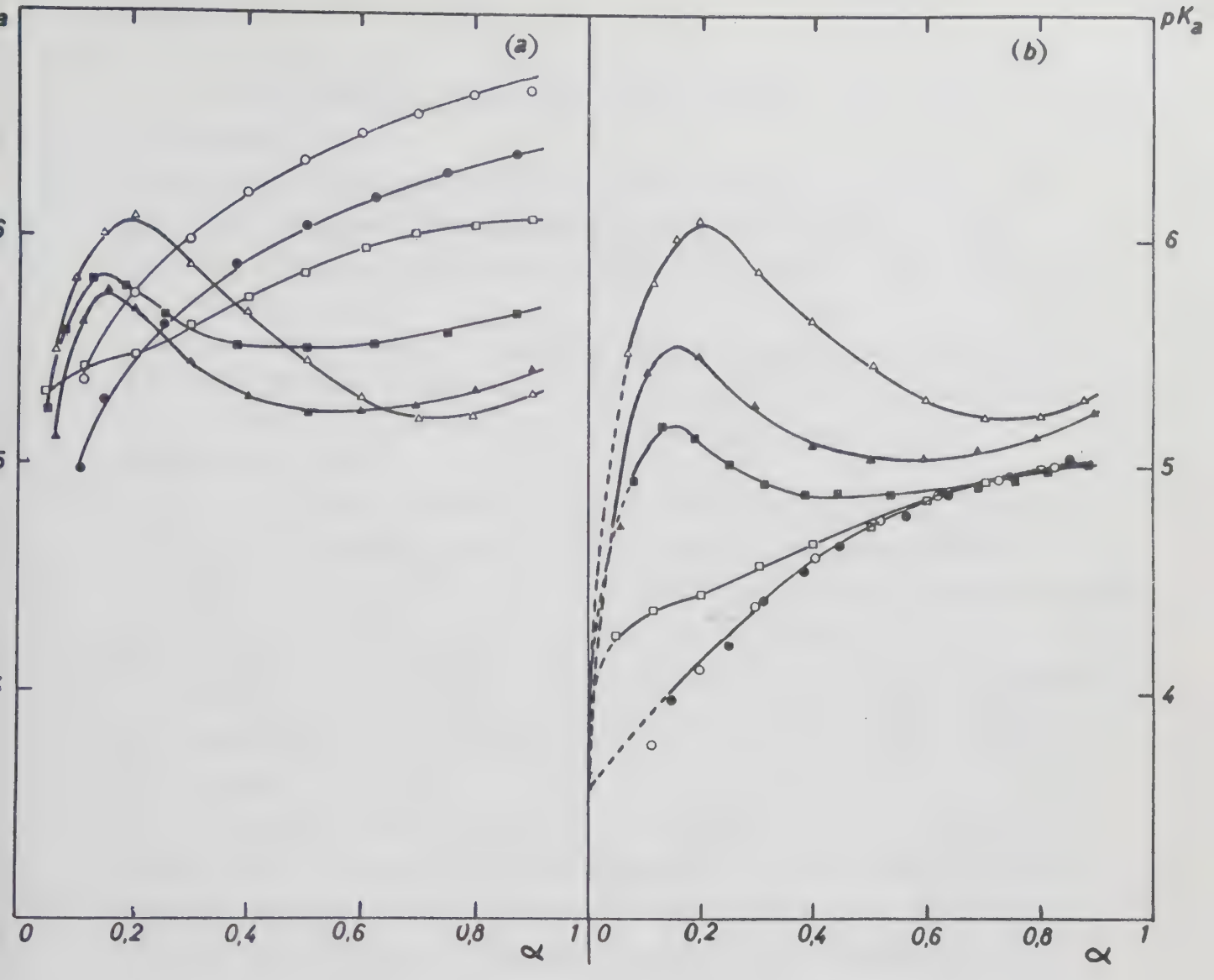


Figure 2-11 Variations du pK_a de PLL ($C_p = 2.10^{-3}M$) neutralisé par KOH dans l'eau et dans des mélanges acétone-eau. (a) sans correction de pK_a
(b) après correction de pK_a
eau △ △ ; 12,5% d'acétone ▲ ▲ ; 21% ■ ■ ; 37% □ □ ; 42% ● ● ; 50% ○ ○ .

Le milieu provoque deux effets opposés sur les valeurs de pK_a :

-le pK_o intrinsèque des sites carboxyliques est plus élevé dans les mélanges acétone-eau que dans l'eau puisque le solvant est moins dissociant que l'eau (effet local sur les sites),

-par contre,à taux de neutralisation égal,la destruction de la forme compacte provoque un abaissement du pK_a par suite de la diminution du potentiel électrostatique (effet macromoléculaire)

Il est donc normal pour PLL,que,bien que le pK_o des fonctions carboxyliques devienne plus élevé par addition d'acétone,les pK_a soient plus faibles en début de neutralisation dans les mélanges acétone-eau que dans l'eau.En fin de neutralisation,on retrouve par contre au moins qualitativement l'ordre qui correspond au modèle,l'extension n'étant plus contrôlée que par les répulsions de charge,quelque soit le milieu.

Le calcul de ΔG_t^o exige la connaissance des variations de pK_a en l'absence de transition.On ne peut comme pour PMA extrapoler sans trop d'erreur les valeurs de pK_a en fin de neutralisation vers $\alpha = 0$ par une méthode mathématique en raison de l'absence actuelle d'un modèle approprié(2-2), ou bien utiliser la relation d'HENDERSON-HASSELBACH (2-41) car,comme nous le discutons par la suite,même pour $\bar{\alpha} = 1$, la transition de conformation ne semble pas entièrement terminée dans l'eau.

Nous avons préféré la méthode suivante:nous avons déterminé expérimentalement par potentiométrie les valeurs de pK_o de la N-tosyl L-α-alanine dans des mélanges acétone-eau (Tableau 2-3).Ceci nous a donné une courbe d'étalonnage en bon accord avec la littérature pour les acides carboxyliques (2-40)

TABLEAU 2-3

pK_o de la N-tosyl L-α-alanine dans les mélanges acétone-eau

% acétone (en poids)	pK_o	ΔpK_o
0	3,59	0
10	3,89	0,30
20	4,22	0,63
30	4,54	0,95
40	4,86	1,27
50	5,19	1,60

Nous avons alors appliqué aux valeurs de pK_a de PLL de la Figure 2-11a une correction de milieu égale à celle du modèle dans les mêmes conditions. On obtient ainsi les courbes de la Figure 2-11b. Ces courbes sont extrapolées à $pK_o = 3,59$.

Cette correction convient pour éliminer l'effet du milieu sur le pK_o des sites et on peut considérer que le résultat reflète essentiellement les variations de pK_a provoquées par le changement de conformation de PLL.

On remarque que par cette construction, les courbes sont superposées dans tout l'intervalle de α pour les mélanges acétone-eau à 42 et 50%, ce qui justifie l'obtention d'une courbe de référence correcte car les titrages viscosimétriques indiquent qu'il n'y a plus de transition de conformation dans ces mélanges.

Il faut également noter que les courbes se confondent en fin de neutralisation, sauf pour les mélanges acétone-eau à 12,5 % et l'eau. On peut donc supposer que dans ces deux derniers cas, la transition n'est pas terminée à $\bar{\alpha} = 1$.

On peut évaluer la variation d'enthalpie libre par la méthode décrite par NAGASAWA et al. (2-3) : $\Delta G^o_t/N = \frac{RT}{0,434}.A$

où A est l'aire comprise entre une courbe corrigée de l'effet de milieu et la courbe corrigée de référence (42 ou 50% d'acétone).

Nous avons ainsi représenté les valeurs ainsi obtenues en fonction du taux d'acétone sur la Figure 2-12. $\Delta G^o_t/N$ est d'autant plus faible que le pourcentage d'acétone dans le mélange

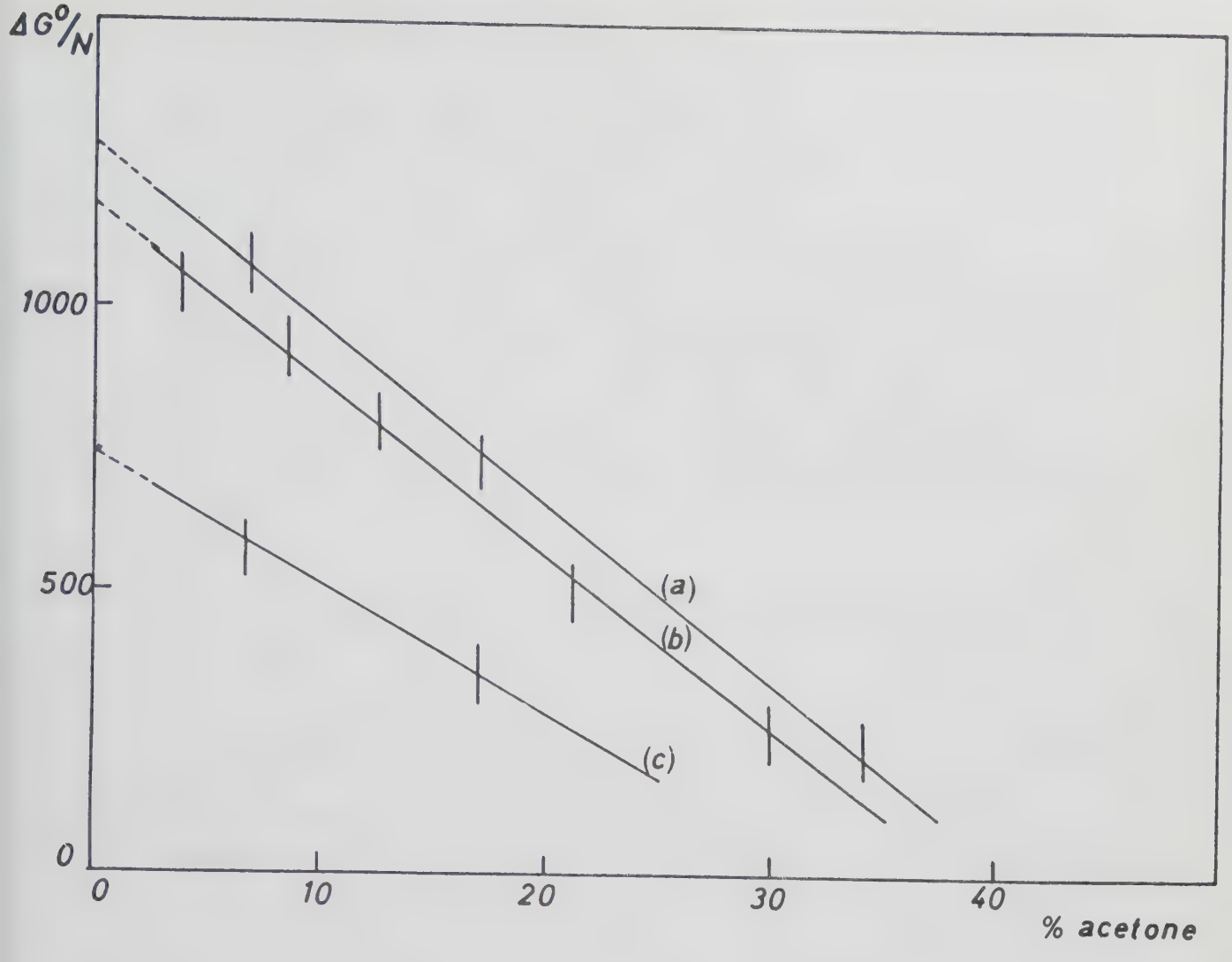


Figure 2-12. Représentation de la variation d'enthalpie libre (calories/motif) pour $PLLMe_{37}$(a), PLL(b) et PLDAB(c) en fonction du taux d'acétone (en poids) (C_p=0,002M)

est important.On observe une variation linéaire coupant l'axe des abcisses pour un pourcentage d'acétone de ∿ 40% ,ce qui confirme la logique de la courbe de référence utilisée pour cette évaluation.L'extrapolation à taux d' acétone nul donne 1.200 calories / motif pour PLL dans l'eau.

La même méthode conduit à 750 calories pour PLDAB et 1.300 calories pour $PLLMe_{37}$.L'ordre trouvé entre PLL, PLDAB et $PLLMe_{37}$ apparait logique,le caractère hydrophobe étant lié au nombre de groupes $-CH_2-$ .On signale par exemple 800 calories d'écart entre les copolymères de l'acide maléique et des éthers butyle et hexylvinyliques (2-20).

2.6 COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DANS DES MELANGES UREE-EAU

La viscosité réduite des solutions de PLL est augmentée par addition d'urée dans un grand domaine de neutralisation.Comme le montre la Figure 2-13,cette augmentation est plus importante dans l'intervalle où l' effet des interactions non électrostatiques est le plus important (degrés d'ionisation faibles) ,tandis qu'un effet moins prononcé est observé en fin de neutralisation.Ceci est représenté de façon plus explicite sur les Figures 2-14a,b.

Ce n'est que pour une concentration en urée égale à 8 M que les anomalies viscosimétriques observées dans l'eau seule disparaissent,et que l'on retrouve un comportement voisin des mélanges acétone-eau à 42%.Dans ces conditions, la conformation des chaînes ne dépend plus que du taux de neutralisation,comme le montre l'acroissement monotone de la viscosité avec $\bar{\alpha}$.

Les mélanges urée-eau sont connus pour être de bons solvants des polymères biologiques,et pour dénaturer les

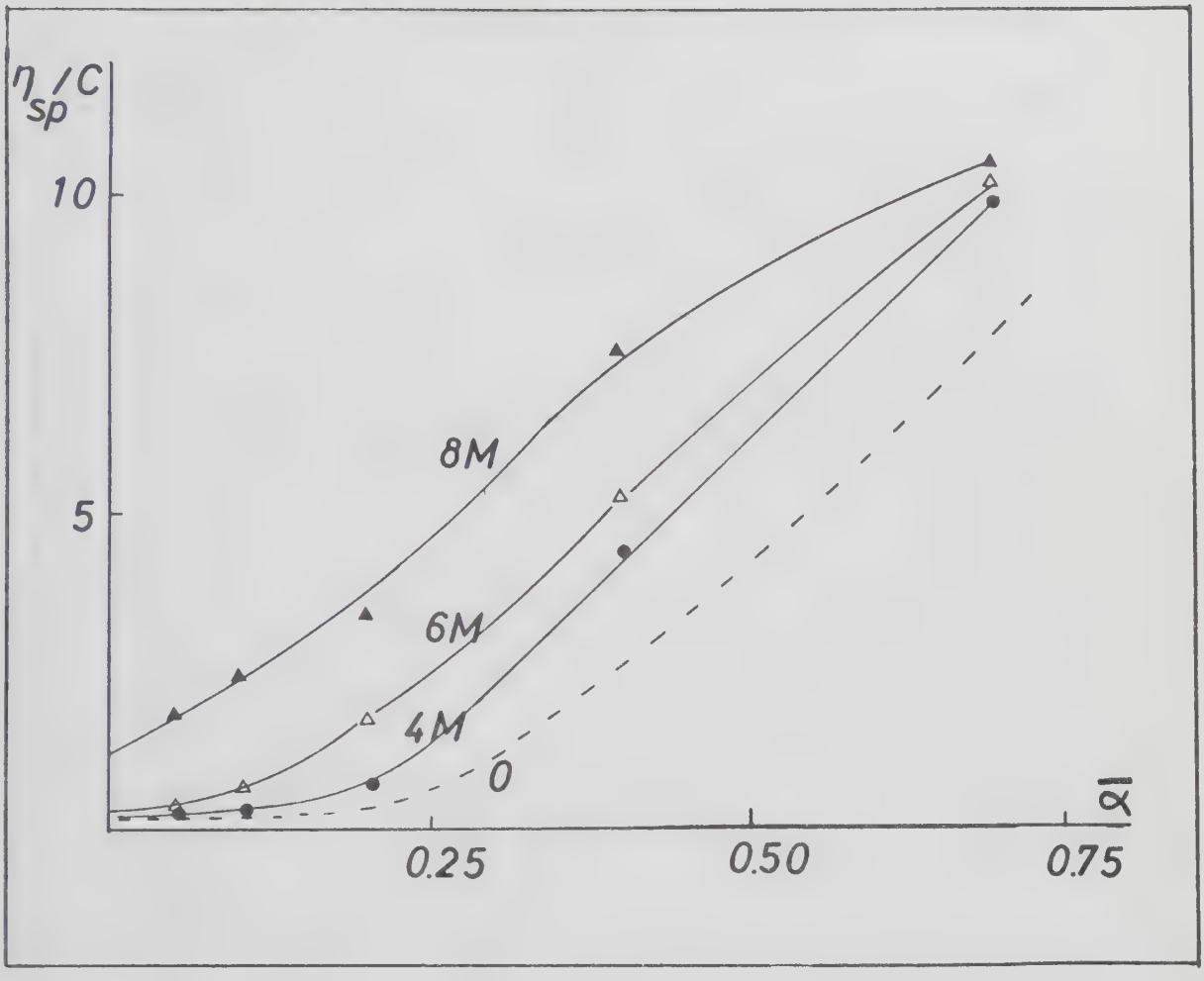


Figure 2-13. Effet de l'urée sur la viscosité réduite ($dl.g^{-1}$) de solutions de PLL (C_p=0,005 M) neutralisées par NaOH.

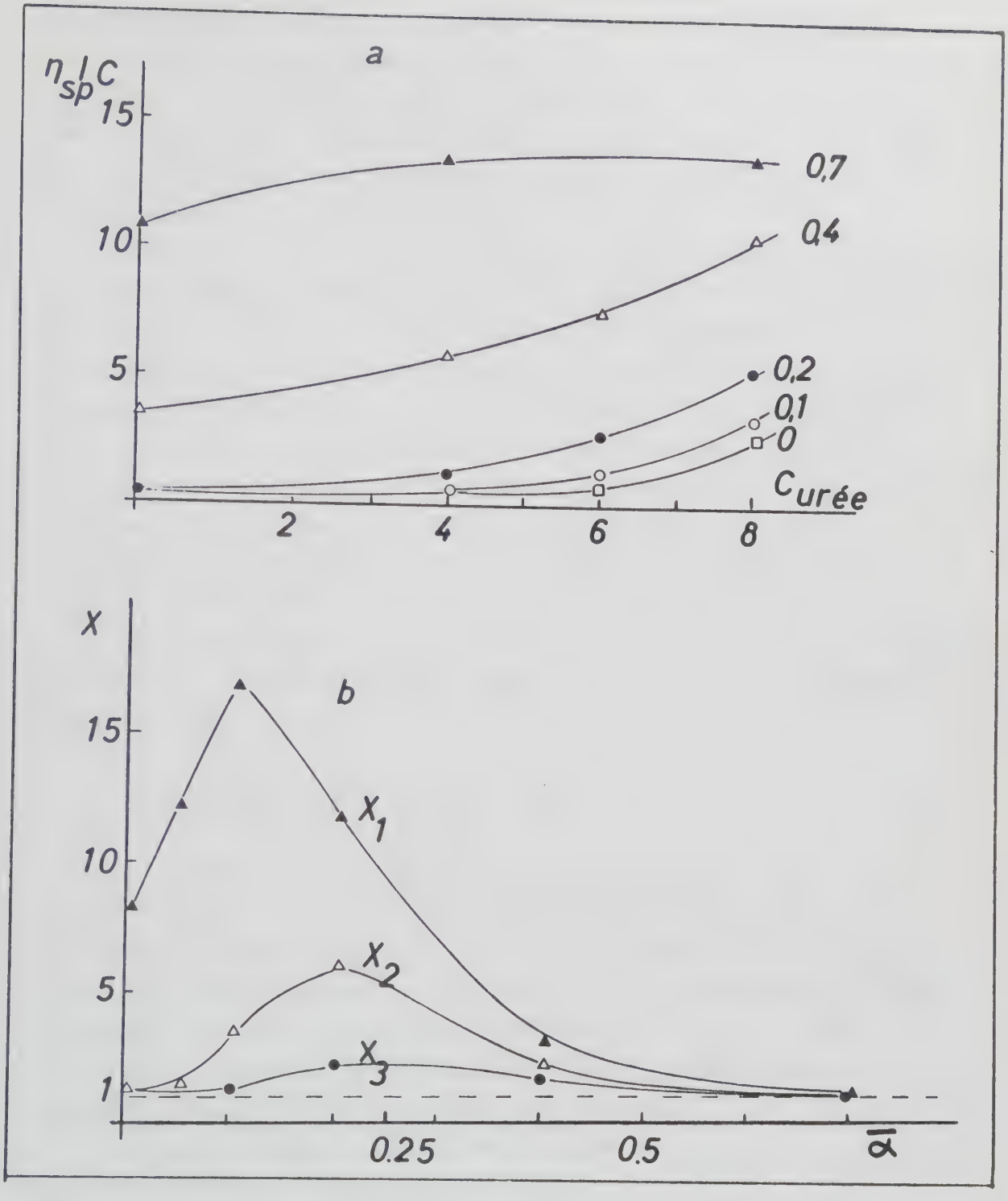


Figure 2-14.(a) Viscosités réduites ($dl.g^{-1}$) de solutions de PLL (C_p=0,005M) pour divers taux de neutralisation dans les mélanges urée-eau. $\bar{\alpha}$: □ □0; ○ ○0,1; ● ● 0,2; △ △ 0,4; ▲ ▲ 0,7.

(b) Rapports X ($\eta_{urée}/\eta_{eau}$).X_1 urée:8M,X_2:6M,X_3:4M

conformations des protéines (2-27).Le mécanisme d'action de l'urée sur la structure de l'eau est mal connu,mais on sait qu'elle abaisse la tendance des groupes apolaires à former des interactions hydrophobes (2-10).Les solutions aqueuses d'urée sont plus compatibles avec les chaînes de PLL que l'eau seule.

Cet effet de l'urée a déjà été signalé pour PMA (2-46) et pour les copolymères de l'acide maléique et des éthers n-butyl et hexylvinyliques par DUBIN et STRAUSS (2-21). La variation d'enthalpie libre de transition est respectivement abaissée de 310 à 120 et de 1070 à 830 calories par motif dans l'urée 5 M.Par ailleurs,BRAUD et SELEGNY (2-43) ont montré que le minimum de gonflement anormal de résines échangeuses de cations à groupements acides carboxyliques observé à $\bar{\alpha}$ = 0,15 disparaissait en présence d'urée concentrée.

Le comportement de PLL dans l'urée confirme ces résultats, de manière analogue à nos observations dans les mélanges acétone-eau.

2.7 CONCLUSIONS

On peut conclure partiellement à partir de ce Chapître que la discussion des réultats concernant PLL fait apparaitre qu'il est encore difficile de faire à priori la part respective précise des interactions polymère-polymère,polymère-solvant,polymère-contre-ion et contre-ion -solvant,toutes étant liées.Nous avons préféré discuter en termes globaux de solvatation qui incluent alors tous ces effets.

A taux de neutralisation nul,les chaînes de PLL associées par interactions hydrophobes forment une pelote compacte maintenue en solution par l'autodissociation des -COOH présents à l'interface pelote-eau.Bien qu'aucune donnée expérimentale directe ne le prouve encore,il est probable que la fonction sulfonamide facilite également cette dissolution,sa N-méthylation augmentant le caractère hydrophobe plus que ne le laisserait prévoir la simple addition d'un groupe $-CH_3$.

Les fonctions carboxyliques au sein de cette microphase sont d'autant plus accessibles (l'état compact restant stable) que le cation compensateur de la base est compatible avec un milieu organique.

Les titrages potentiométriques et viscosimétriques montrent que la balance entre les interactions hydrophobes et les répulsions de charge obéit à un système de "tout ou rien" beaucoup plus prononcé que celui rencontré dans le comportement d'autres acides polycarboxyliques;en celà, PLL s'apparente à certaines protéines globulaires telles que l'albumine du sérum.

La disparition du comportement anormal dans des mélanges hydro-organiques (acétone ou urée - eau) réputés pour dénaturer la conformation des protéines confirme cette analogie.

Le mécanisme exact de la stabilisation des interactions hydrophobes par les contre-ions alkylammoniums reste encore à repréciser.On peut toutefois supposer que dans une première phase,ils sont attirés dans le voisinage des chaînes par interactions électrostatiques,comme les alcalins, mais que la structure chimique de PLL permet un recouvrement des zones de solvatation,l'extension des chaînes n'étant pas nécessaire,pendant un grand domaine de neutralisation,pour que les systèmes d'hydratation restent compatibles.

On peut,en passant,se demander quelles sont les parts respectives du noyau aromatique et des séquences aliphatiques dans le mécanisme de stabilisation.OHNO et al. (2-47) ont donné ΔG^{o}_{t} = 300 calories / motif pour les copolymères de l'acide maléique et du styrène.On a une valeur voisine pour le copolymère de l'acide maléique et de l'éther n-butylvinylique,contre 1100 calories pour le dérivé n-hexylique (2-20).

Par ailleurs,KAUZMANN (2-27) a montré que la dissolution des hydrocarbures aromatiques dans l'eau avait un effet entropique moins important que celle des hydrocarbures aliphatiques.

Enfin,nos résultats de première approximation étant donnée la méthode employée,montrent une différence d' environ 500 calories entre PLL et son homologue PLDAB qui porte deux groupes $-(CH_2)-$ de moins dans la chaîne principale.

Il semble donc que pour PLL,les séquences aliphatiques aient une influence au moins aussi importante que le noyau aromatique.Celà provient peut-être de leurs enchainements flexibles,contrairement au caractère rigide du noyau phényle.

PLL est un polyélectrolyte d'un type nouveau,et les résultats de ce Chapître doivent être complétés par d'autres études pour une description plus complète.Ainsi par exemple,MULLER (2-44) a montré que les résultats de mesures de permittivité diélectrique dans l'eau sont en bon accord avec un changement des dimensions moyennes des polyions autour de $\bar{\alpha} = 0,2$ (avec Na^+).

La chaîne principale de PLL porte le centre chiral de la L-lysine dont la configuration ne semble pas être affectée par la préparation du polymère (2-45).Nous avons donc tracé les spectres d'ORD dans l'eau et des mélanges acétone-eau,de PLL dans les mêmes conditions expérimentales; les résultats sont décrits dans le Chapître III.

(2-1) Z.ALEXANDROWICZ et A.KATCHALSKY,*J.Polym.Sci.*,A1,3231(1963)
(2-2) L.KOTIN et M.NAGASAWA,*J.Chem.Phys.*,36,873(1962)
(2-3) M.NAGASAWA et A.HOLTZER,*J.Am.Chem.Soc.*,86,538(1964)
(2-4) M.RINAUDO et M.DAUNE,*J.chim.Phys.*,64,1761(1967)
(2-5) J.J.HERMANS et J.Th.G.OVERBEEK,*Rec.Trav.Chim.Pays-Bas*, 67,761(1948)
(2-6) A.DOMARD,*Thèse de Spécialité*,Grenoble,1971
(2-7) M.MANDEL,J.C.LEYTE et M.G.STADHOUDER,*J.Phys.Chem.*,71,603(1967
(2-8) V.CRESCENZI,*Adv.Polym.Sci.*,5,358(1968)
(2-9) E.V.ANUFRIEVA,T.M.BIRSHTEIN,T.N.NEKRASOVA,O.B.PTITSYN, et T.V.SHEVELEVA,*J.Polym.Sci.*,C16,3519(1968)
(2-10) R.B.SIMPSON et W.KAUZMANN,*J.Am.Chem.Soc.*,75,5139(1953)
(2-11) G.MULLER,Communication privée
(2-12) A.ARNOLD et J.Th.G.OVERBEEK,*Rec.Trav.Chim.Pays-Bas*, 69,192(1950)
(2-13) M.NAGASAWA,T.MURASE et K.KONDO,*J.Phys.Chem.*,69,4005(1965)
(2-14) A.ROMAN et I.SKONDAC,*Rev.roumaine Chim.*,13,617(1968)
(2-15) A.ROMAN et I.SKONDAC,*Rev.roumaine Chim.*,13,171(1968)
(2-16) J.S.TAN et S.P.GASPER,*Bull.Am.Phys.Soc.*,17,373(1972)
(2-17) J.S.TAN et S.P.GASPER,*Macromolecules*,6,741(1973)
(2-18) E.SELEGNY et P.SEGAIN,*J.chim.Phys.*,64,902(1967)
(2-19) E.M.KUZNETSOVA,V.A.PROSKURYAKOV,I.S.OKHRIMENKO, L.I.SCHMIDT et V.M.GAL'PERIN,*Plast.Massy SSSR*,4,71(1972)
(2-20) P.L.DUBIN et U.P.STRAUSS,*J.Phys.Chem.*,74,2842(1970)
(2-21) P.L.DUBIN et U.P.STRAUSS,*J.Phys.Chem.*,77,1427(1973)
(2-22) V.CRESCENZI,F.QUADRIFOGLIO et F.DELBEN,*J.Polym.Sci.*, C39,241(1972)
(2-23) J.D.FERRY,D.C.UDY,F.C.WU,G.E.HECKLER et D.B.FORDYCE, *J.Colloid Sci.*,6,429(1952)
(2-24) M.DAUNE,Communication RCP du CNRS 194,Rouen,1970
(2-25) G.NEMETHY et H.A.SCHERAGA,*J.Chem.Phys.*,36,3382(1962)
(2-26) H.S.FRANK et W.Y.WEN,*Disc.Far.Soc.*,24,133(1957)
(2-27) W.KAUZMANN,*Adv.Protein Chem.*,14,1(1959)

(2-28) M.YAACOBI et A.BEN-NAIM,*J.Phys.Chem.*,78,170(1974)
(2-29) M.YAACOBI et A.BEN-NAIM,*J.Phys.Chem.*,78,175(1974)
(2-30) W.Y.WEN et S.SAITO,*J.Phys.Chem.*,68,2639(1964)
(2-31) G.NEMETHY et H.A.SCHERAGA,*J.Phys.Chem.*,66,1773(1962)
(2-32) U.P.STRAUSS,*"Polyelectrolytes"*,(E.SELEGNY Ed.), Dordrecht,Hollande,(D.Reidel Publish.Comp.),1974,
(2-33) H.A.SCHERAGA,*Bunsen.Ges.Phys.Chem.*,68,838(1964)
(2-34) J.C.KENDREW,*Bunsen.Ges.Phys.Chem.*,68,721(1964)
(2-35) C.TONDRE et R.ZANA,*J.Phys.Chem.*,76,3451(1972)
(2-36) M.J.SCHICK,*J.Phys.Chem.*,68,3585(1964)
(2-37) S.SAITO et T.OTSUKA,*J.Colloid and Interface Sci.*,25,531(1967)
(2-38) M.MANDEL et M.G.STADHOUDER,*Makromol.Chem.*,80,141(1964)
(2-39) C.BRAUD,G.MULLER,J.C.FENYO et E.SELEGNY,à paraître
(2-40) G.CHARLOT et B.TREMILLON,*"Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus"*,Gauthier-Villars Ed.,Paris,1963
(2-41) J.C.LEYTE et M.MANDEL,*J.Polym.Sci.*,A2,1879(1964)
(2-42) B.E.CONWAY,*J.Macromol.Sci.,Revs.Macromol.Chem.*,C6(2),113(1972)
(2-43) C.BRAUD et E.SELEGNY,*Europ.Polym.J.*,9,749(1973)
(2-44) G.MULLER,*J.Polym.Sci.*,à paraître
(2-45) K.SAOTOME et R.C.SCHULZ,*Makromol.Chem.*,109,239(1967)
(2-46) G.BARONE,V.CRESCENZI et F.QUADRIFOGLIO,*Ric.sci.*, 36(6),482(1966)
(2-47) N.OHNO,K.NITTA,S.MAKINO et S.SUGAI,*J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*,11,413(1973)

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA NEUTRALISATION SUR L'ACTIVITE OPTIQUE DES SOLUTIONS DE PLL

3.1 INTRODUCTION

3.2 SPECTRES D'ORD DES SOLUTIONS DE PLL DANS L'EAU ET DANS LES MELANGES ACETONE-EAU

3.3 DISCUSSION

3.4 COMPORTEMENT EN PRESENCE D'ACRIDINE ORANGE

3.5 CONCLUSIONS

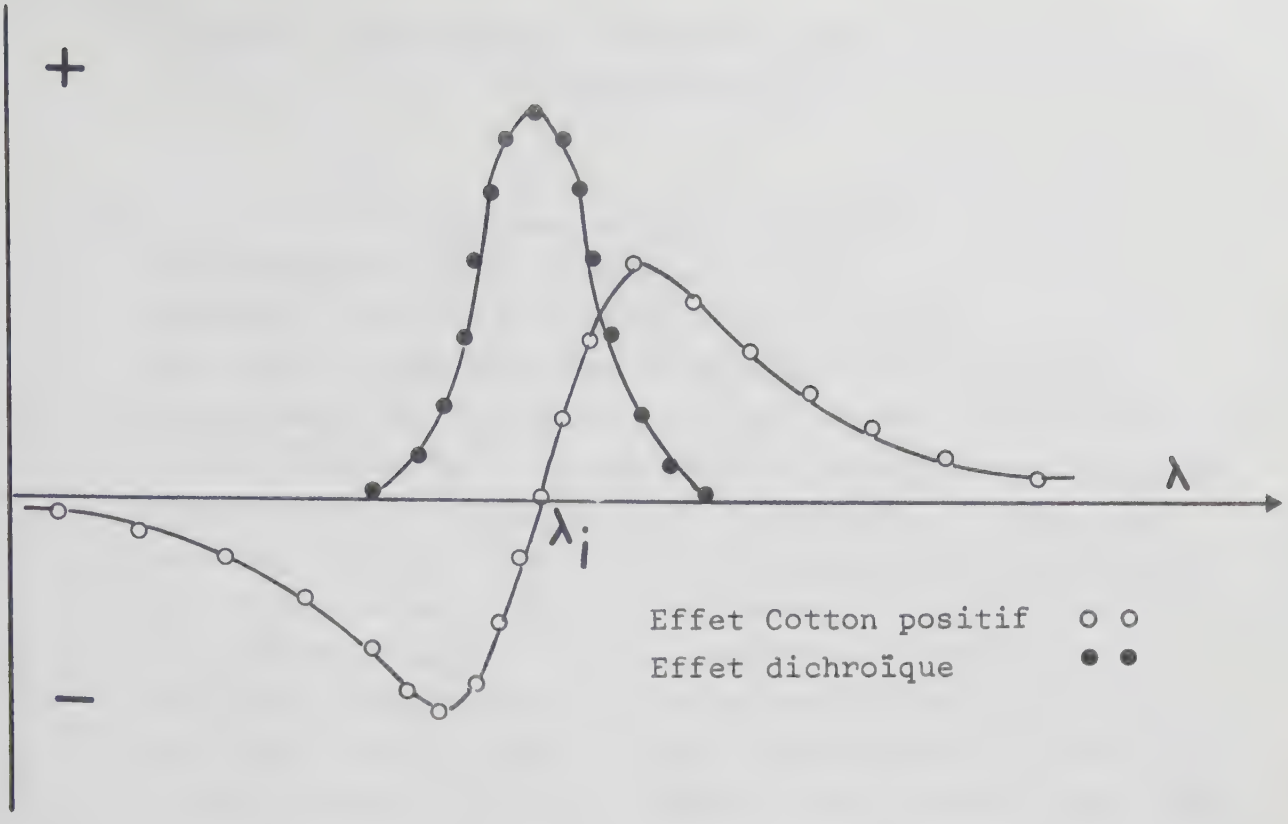
3.1 INTRODUCTION

L'utilisation de la spectropolarimétrie pour l'étude des problèmes conformationnels et configurationnels des macromolécules nécessite évidemment la présence de centres chiraux sur la chaîne principale ou sur les chaînes latérales.Ceci ne s'obtient pour les polyélectrolytes qu'au prix d'une complication de la structure chimique, ce qui explique que la plupart des polyacides carboxyliques synthétiques que nous avons cités dans le Chapître II (page 32) n'offrent pas cette possibilité.

La discussion détaillée des phénomènes et des possibilités de la Dispersion rotatoire optique (ORD) et du Dichroïsme circulaire (DC) figure dans de nombreux ouvrages. Récemment,VERT (3-1) a fait une mise au point soulignant les difficultés de l'interprétation des spectres d'ORD et de DC des polyélectrolytes synthétiques.

En effet,l'ORD et le DC sont les conséquences,comme l'absorption,des transitions électroniques que peuvent subir les électrons de certains chromophores sous l'action des ondes électromagnétiques.A chaque transition électronique optiquement active caractérisée par son λ_i,correspond un effet Cotton qui se manifeste en ORD par une courbe en S,et en DC par une courbe en cloche,qui peuvent être positives ou négatives.Mais alors que l'ORD est un phénomène dispersif, qui se manifeste jusque dans le visible,le DC est localisé autour des transitions λ_i.

A chaque chromophore optiquement actif correspond un effet Cotton en ORD et un pic dichroïque.En raison de la très forte absorption des solutions de PLL,on ne peut que difficilement atteindre la zone des effets Cotton par ORD. Aussi,nous nous sommes limités à tracer les spectres entre 300 et 550 nm.Toutefois,le signe des valeurs des pouvoirs



rotatoires dans le visible peut renseigner sur les transitions situées dans l'ultraviolet lointain,puisqu'un effet Cotton positif se manifeste par un effet dichroïque positif,et inversement.

En réalité,ceci n'est vrai que lorsqu'une seule transition est optiquement active,alors qu'en pratique,si plusieurs le sont,on observe leur résultante,et une étude de DC est nécessaire pour décomposer les contributions individuelles. Ce serait le cas de PLL.

Les chaînes de PLL contiennent plusieurs chromophores: noyau aromatique,fonction sulfonamide,fonction carboxylique, qui absorbent dans l'ultraviolet.Leurs coefficients d' extinction moléculaire sont assez différents,et nous avons montré dans le Chapître I que l'on observait surtout entre 300 et 200 nm les transitions électroniques associées au noyau aromatique: ^1L_b (triplet entre 260 et 280 nm), ^1L_a (épaulement vers 230 nm),et ^1B (195 nm).

L'ORD des solutions de PLL dans le visible dépendra donc de la combinaison de ces transitions.

Facteurs influençant l'activité optique des solutions de polyélectrolytes

Il faut distinguer entre les polyélectrolytes *stéréoréguliers et irréguliers*

-l'exemple le plus classique de polyélectrolyte régulier est PLGA.La structure ordonnée hélicoïdale provoque un dédoublement de la transition π-π^* dans l'ultraviolet (effets Cotton à 192 et 206 nm).Le passage à la structure statistique s'accompagne d'une modification totale des spectres d'ORD et l'on sait que la mesure du paramètre b_o de l'équation de MOFFITT (3-2) permet de déterminer les proportions entre structures régulière et irrégulière.

-pour les polyélectrolytes stéréoirréguliers,on observe les effets Cotton associés aux chromophores fonctionnels et VERT a montré (3-1) que "toute perturbation importante des effets Cotton consécutive à une modification des conditions extérieures résulte d'abord d'une réaction chimique" (ionisation pour les polyélectrolytes,qui peut modifier l'intensité ou la localisation des transitions électroniques).

Pour les polyélectrolytes optiquement actifs étudiés à notre Laboratoire,cette explication était suffisante, les auteurs n'ayant pas mis en évidence par des techniques physico-chimiques autres que l'activité optique ,un changement de conformation du même type que PLL,s'accompagnant d'une modification de la *solvatation de l'environnement du centre chiral*.

On sait par exemple que pour les protéines globulaires, les effets de chaînes latérales et de solvants sont plus importants que pour les polypeptides (3-3):un degré de solvatation variable produit une constante diélectrique variable le long du squelette,ce qui se répercute sur les spectres d'ORD.

Une étude bibliographique nous a montré que l'on ne possédait encore que très peu de renseignements sur ce sujet pour les polyélectrolytes synthétiques flexibles, en raison du trop petit nombre d'exemples.

On trouve deux séries de polymères dérivant d'amino-acides,et dont le centre chiral est situé,soit sur les chaînes latérales,soit sur la chaîne principale:
-d'une part,l'acide poly(N-méthacrylyl L-glutamique) (3-4) et la poly(N-acrylyl L-asparagine) (3-5) dont les pouvoirs rotatoires dépendent du degré de neutralisation des fonctions acide carboxylique de façon non monotone et non linéaire,contrairement à leurs modèles;ceci a été attribué à partir des seules mesures d'activité optique, aux interactions entre chaîne principale et chaînes latérales,ou bien entre chaînes latérales (3-6).Par ailleurs,les pouvoirs rotatoires dépendent du mode de préparation des polymères.

BRAUD et al.(3-7) ont récemment montré que les pouvoirs rotatoires de copolymères n'étaient pas directement proportionnels à la fraction molaire de chacun des comonomères,en raison des interactions entre plus proches voisins.On peut concevoir qu'un polyélectrolyte est pendant sa neutralisation un copolymère,ce qui expliquerait la déviation par rapport au comportement idéal additif de chacune des contributions des comonomères.
-d'autre part,SCHULZ et SAOTOME (3-8)ont préparé des polycondensats réguliers et irréguliers entre la L-lysine et le chlorure d'adipyle.Ces polymères ont une structure chimique qui se rapproche de PLL;le centre chiral est situé dans la chaîne principale.L'équation de DRUDE à un terme est satisfaite à la fois en milieu acide (dans HCl 1M) et basique (NaOH 1M),ce qui indique l'absence de structure secondaire ordonnée.Il est dommage qu'une étude plus détaillée en fonction du pH n'ait pas été réalisée.Ces polymères,comme les Pa et PbTyS,sont de masse trop faible pour être étudiés par viscosimétrie ($|\eta|$ =0,1 dl.g^{-1} dans MeOH[x]).

x signalons à ce sujet que nous avons obtenu des polymères identiques de masse plus élevée ($|\eta|$=0,25 dl/g) à partir de l'ester éthylique de la L-lysine,ce qui généralise les observations concernant la préparation directe de PLL difficile à partir de la L-lysine elle-même.

Fixation de colorants sur les polyélectrolytes

Nous avons donné dans la Conclusion du Chapître II des hypothèses concernant le mode d'association des ions N-tétraalkylammoniums sur les chaînes de PLL.

Dans le cadre de l'étude des interactions macro-ions - petits ions,des travaux ont été réalisés avec des colorants. Les interactions entre l'acide polyméthacrylique et le Cristal Violet à divers taux de neutralisation n'ont pas permis de conclure si la "fixation" se faisait par un mécanisme électrostatique ou bien par interactions non électrostatiques:les résultats montrent une association importante à taux de neutralisation nul (polymère non chargé),mais également en fin de neutralisation (3-9 à 12).

RINAUDO et al. (3-13) ont mis en évidence une fixation électrostatique importante du cation éthidium sur la carboxyméthylcellulose (hydrophile,mais rigide) à charge élevée.

De nombreuses études concernant la fixation de l' Acridine Orange (AO) sur la poly(S-carboxyméthyl L-cystéine) (3-14,15) sous sa structure β en feuillets ont été réalisées par spectropolarimétrie et dichroïsme circulaire.

Aussi,nous avons profité de la présence du centre chiral de PLL pour réaliser une étude préliminaire de fixation de ce colorant,dont nous donnons ici quelques résultats.

Ce Chapître comprendra donc:

-les résultats des courbes d'ORD de PLL neutralisé par les hydroxydes alcalins et N-tétraalkylammoniums,dans l'eau et des mélanges acétone-eau,

-la discussion des résultats en termes de solvatation des chaînes,

-la mise en évidence de la "sélectivité" de PLL vis à vis des divers contre-ions par l'intermédiaire de la fixation de l'Acridine Orange.

3.2 SPECTRES D'ORD DES SOLUTIONS DE PLL DANS L'EAU ET DANS LES MELANGES ACETONE-EAU

Nous avons tracé les spectres d'ORD des solutions de PLL neutralisées par les hydroxydes alcalins et de N-tétraalkylammoniums dans l'eau et les mélanges acétone-eau (Figures 3-1,2,3),dans le visible et le proche ultraviolet.Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale.

On constate d'importantes modifications de l'activité optique avec le changement des conditions extérieures (nature de l'ion compensateur,degré d'ionisation,composition du solvant).

Comme pour les titrages potentiométriques,nous avons vérifié que dans l'eau les spectres d'ORD du modèle, la N-tosyl L-α-alanine,étaient indépendants du contre-ion, leur évolution n'étant influencée que par le degré d'ionisation (Figure 3-4).

3.3 DISCUSSION

Influence du degré de neutralisation

Dans l'eau,dès le début de la neutralisation,les spectres s'écartent notablement les uns des autres selon la nature du contre-ion.Les pouvoirs rotatoires sont d'autant plus positifs que le caractère hydrophobe du contre-ion est marqué (Figure 3-1).Mais à partir de $\bar{\alpha}$=0,6,tous les spectres ont tendance à se confondre,sauf celui de Bu_4N^+.Ce phénomène se trouve moins accentué dans le mélange contenant 21% d'acétone (Figure 3-2).Finalement,les spectres sont confondus pour tous les contre-ions,et ne dépendent plus que du degré de neutralisation dans le mélange contenant 42% d'acétone (Figure 3-3).

Il est plus aisé de comparer les pouvoirs rotatoires spécifiques par motif $|m|_{350}$.Les résultats sont rassemblés Figure 3-5.

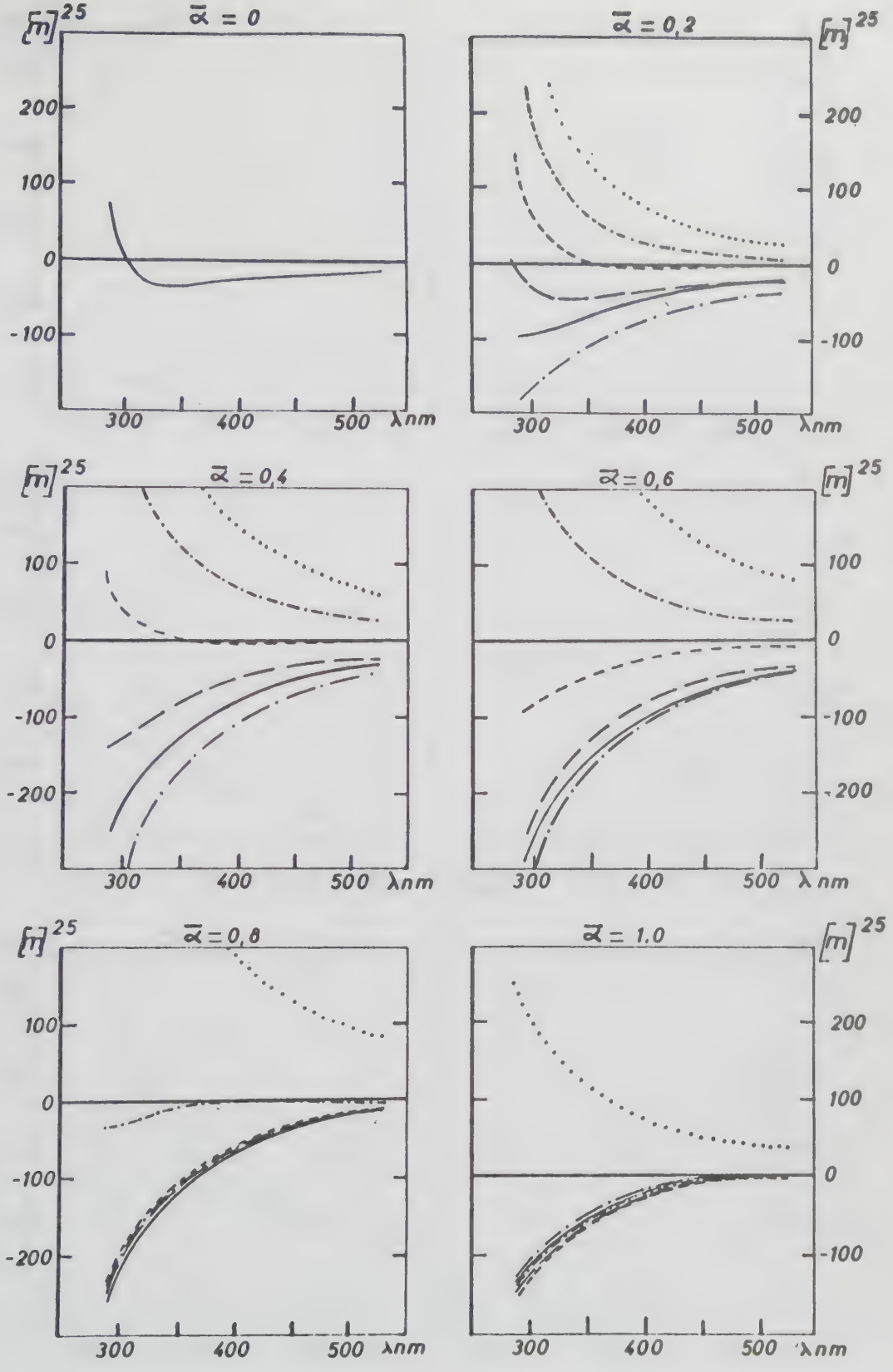


Figure 3-1. Spectres de dispersion rotatoire optique dans l'eau de PLL (C_p =0,005 M)(l=0,5dm) pour différents taux de neutralisation α

——KOH; —— · ——LiOH; —— ——Me_4NOH;
– – – –Et_4NOH; –·–·– Pr_4NOH; · · · · · ·Bu_4NOH.

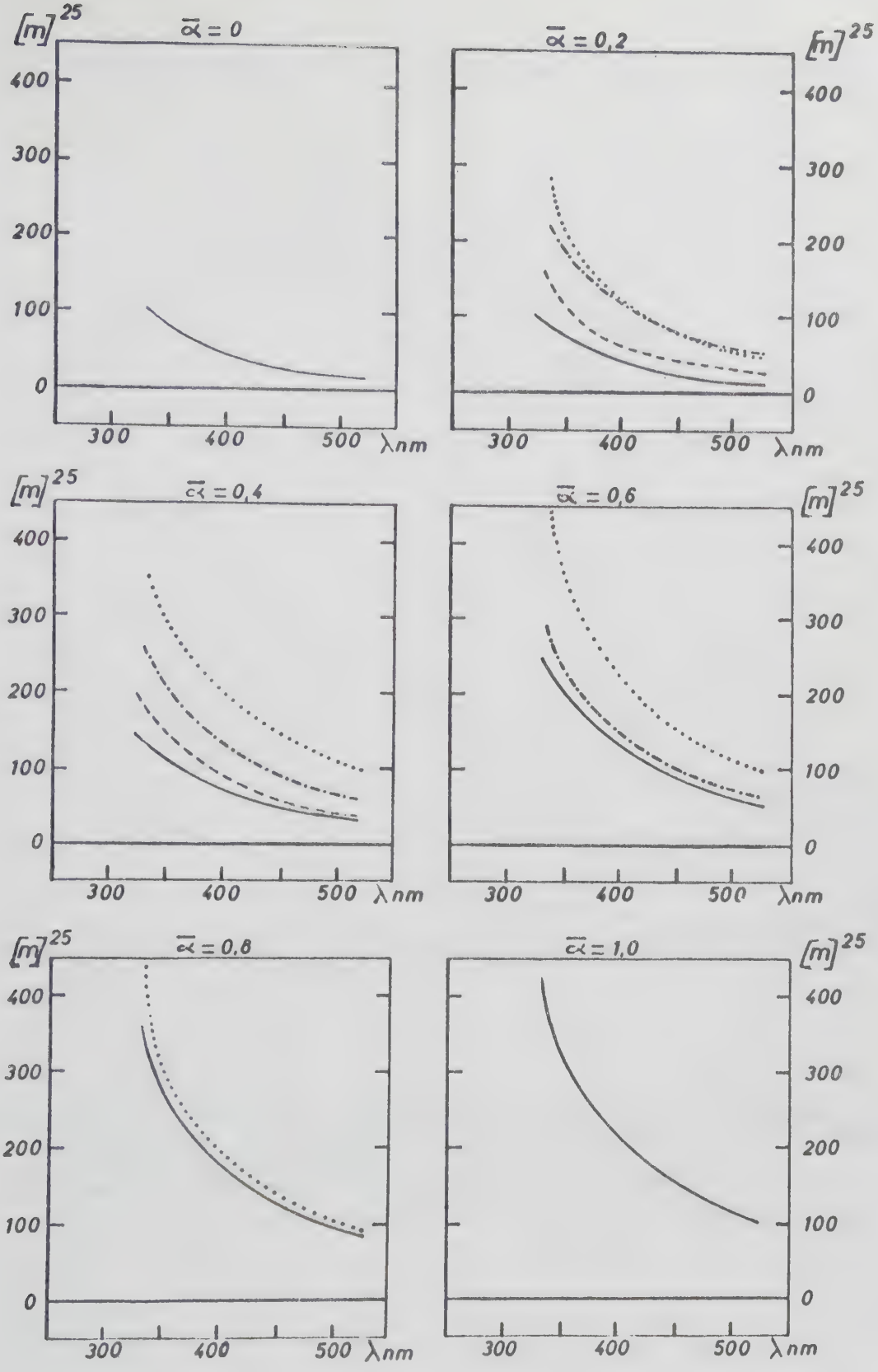


Figure 3-2. Spectres de dispersion rotatoire optique dans le mélange acétone-eau (21% acétone en poids) de PLL (C_p =0,002 M)(l=0,5 dm) pour différents taux de neutralisation α

——— KOH; - - - - - Et_4NOH; —·—·— Pr_4NOH; . . . . . Bu_4NOH.

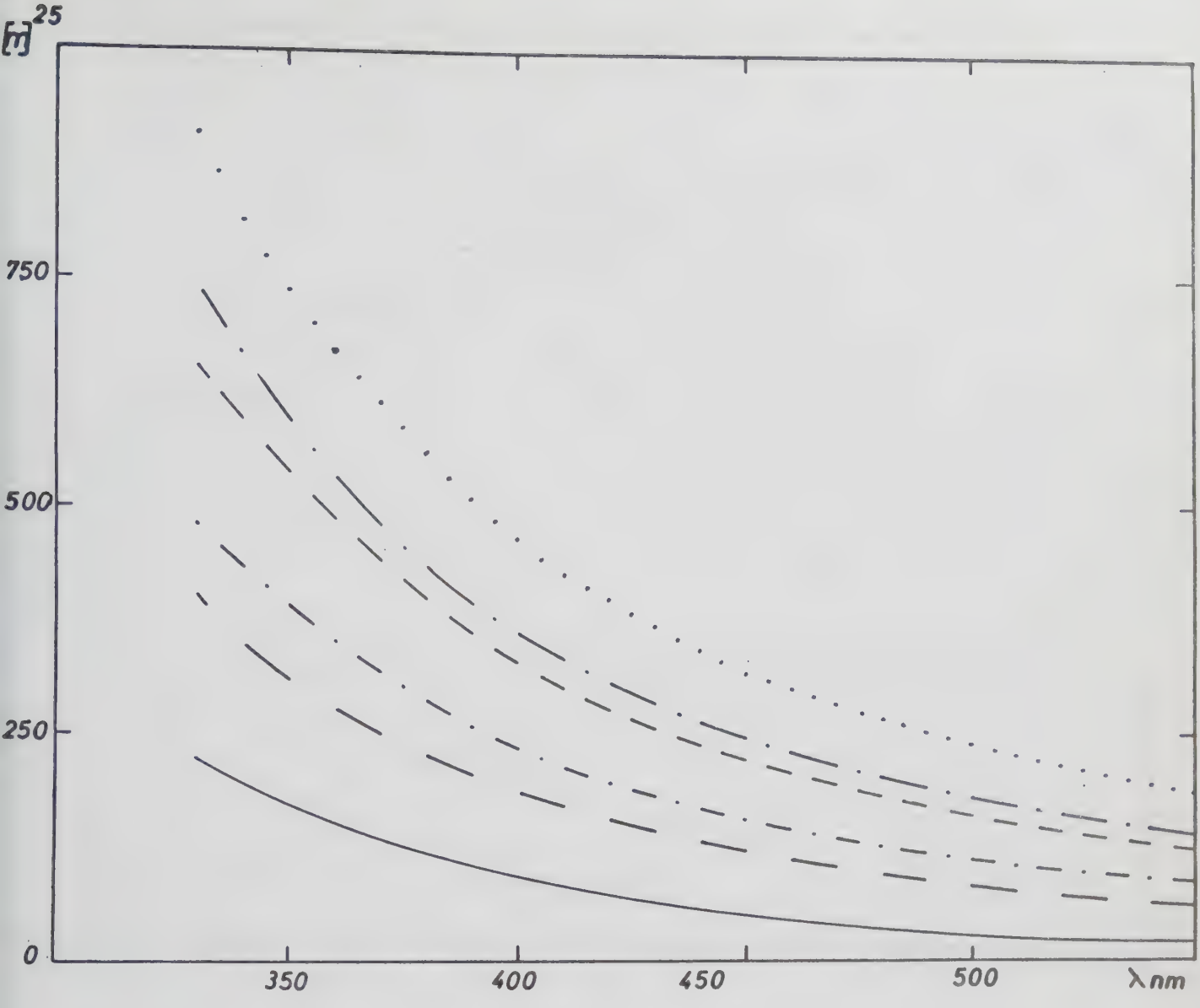


Figure 3-3. Spectres de dispersion rotatoire optique dans le mélange acétone-eau (42%) de PLL (C_p=0,002 M)(l=0,5 dm) pour différents taux de neutralisation $\bar{\alpha}$
Les spectres sont indépendants du contre-ion.
$\bar{\alpha}$:0 ——— ; $\bar{\alpha}$:0,2 — — ; $\bar{\alpha}$:0,3 — · — ; $\bar{\alpha}$:0,5 — — ; $\bar{\alpha}$:0,6 — · ; $\bar{\alpha}$:1,0 ····· .

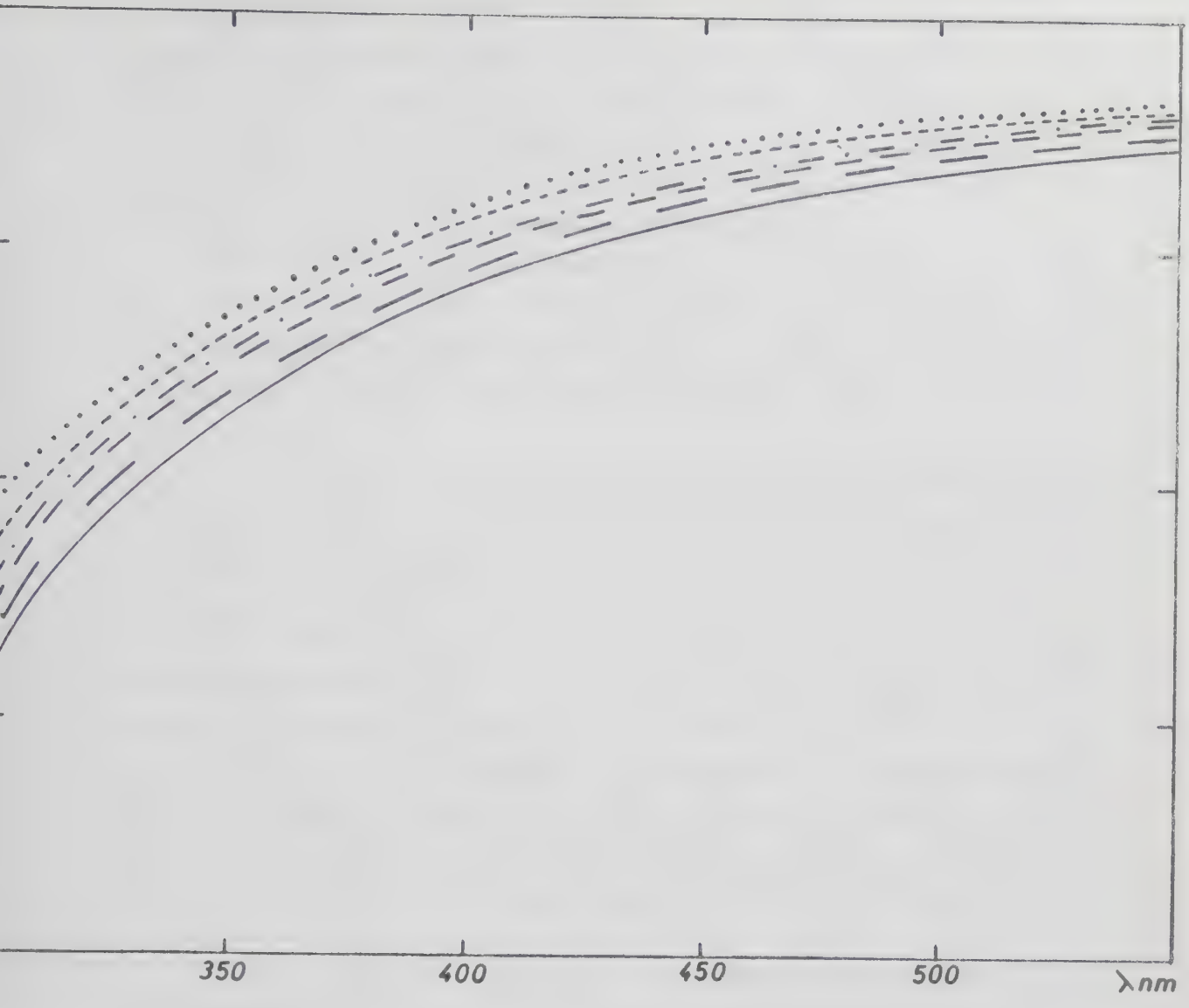


Figure 3-4. Spectres de dispersion rotatoire optique de la N-tosyl L-α-alanine dans l'eau (C_a=0,002 M)(l=0,5 dm) pour différents taux de neutralisation α
——— $\bar{\alpha}$=0; —— —— $\bar{\alpha}$=0,2; — — — $\bar{\alpha}$=0,4;
— · — · — $\bar{\alpha}$=0,6; - - - - - - $\bar{\alpha}$=0,8; ····· $\bar{\alpha}$=1,0.

Comme nous l'avons signalé dans l'Introduction de ce Chapître,l'interprétation de l'ORD dans le visible nécessite de connaître pour des systèmes complexes comme celui de PLL,les différents effets Cotton.Ceci demande une étude détaillée du DC,dont nous n'avons à l'heure actuelle que des résultats très partiels.

Il apparaît que la zone où est localisée la transition ^1L_b (280-260 nm) est toujours positive en DC et n'est pas modifiée de façon appréciable au cours de la neutralisation.Les ellipticités molaires sont faibles ($|\theta|_{275} \simeq +250$).

Par contre,les effets dichroïques de la transition ^1L_a (230-215 nm) sont déplacés vers des valeurs négatives et importantes au cours de la neutralisation par NaOH ($|\theta|_{232} \simeq -600$ à $\bar{\alpha}=0$, $|\theta|_{230} \simeq -2000$ à $\bar{\alpha}=1$).

A l'opposé,à $\bar{\alpha}$=0,5 pour Bu_4NOH,la transition ^1L_a est caractérisée par un effet très positif ($|\theta|_{225} \simeq +4000$) , ce qui correspond bien à l'ORD observé à 350 nm.

A $\bar{\alpha}$=0 et $\bar{\alpha}$ = 1 (NaOH) ,la transition ^1B se manifeste toujours par un important effet dichroïque positif.

Il apparait donc que l'activité optique observée à 350 nm est essentiellement gouvernée par la transition ^1L_a.

Dans l'eau et le mélange contenant 21% d'acétone, les variations de $|m|_{350}$ ne sont pas monotones avec $\bar{\alpha}$; on peut distinguer d'une part entre le comportement des hydroxydes alcalins et Me_4NOH,et d'autre part les autres hydroxydes d'ammonium quaternaires pour lesquels il y a *une concordance remarquable entre le taux de neutralisation critique* $\bar{\alpha}_c$ *des titrages potentiométriques et viscosimétrique et la discontinuité de* $|m|_{350}$ *avec* $\bar{\alpha}$.

Les valeurs de $|m|_{350}$ tendent à devenir indépendantes du contre-ion en fin de neutralisation,mais pour des valeurs de $\bar{\alpha}$ caractéristiques de chaque contre-ion;le comportement de Bu_4N^+ est particulier.

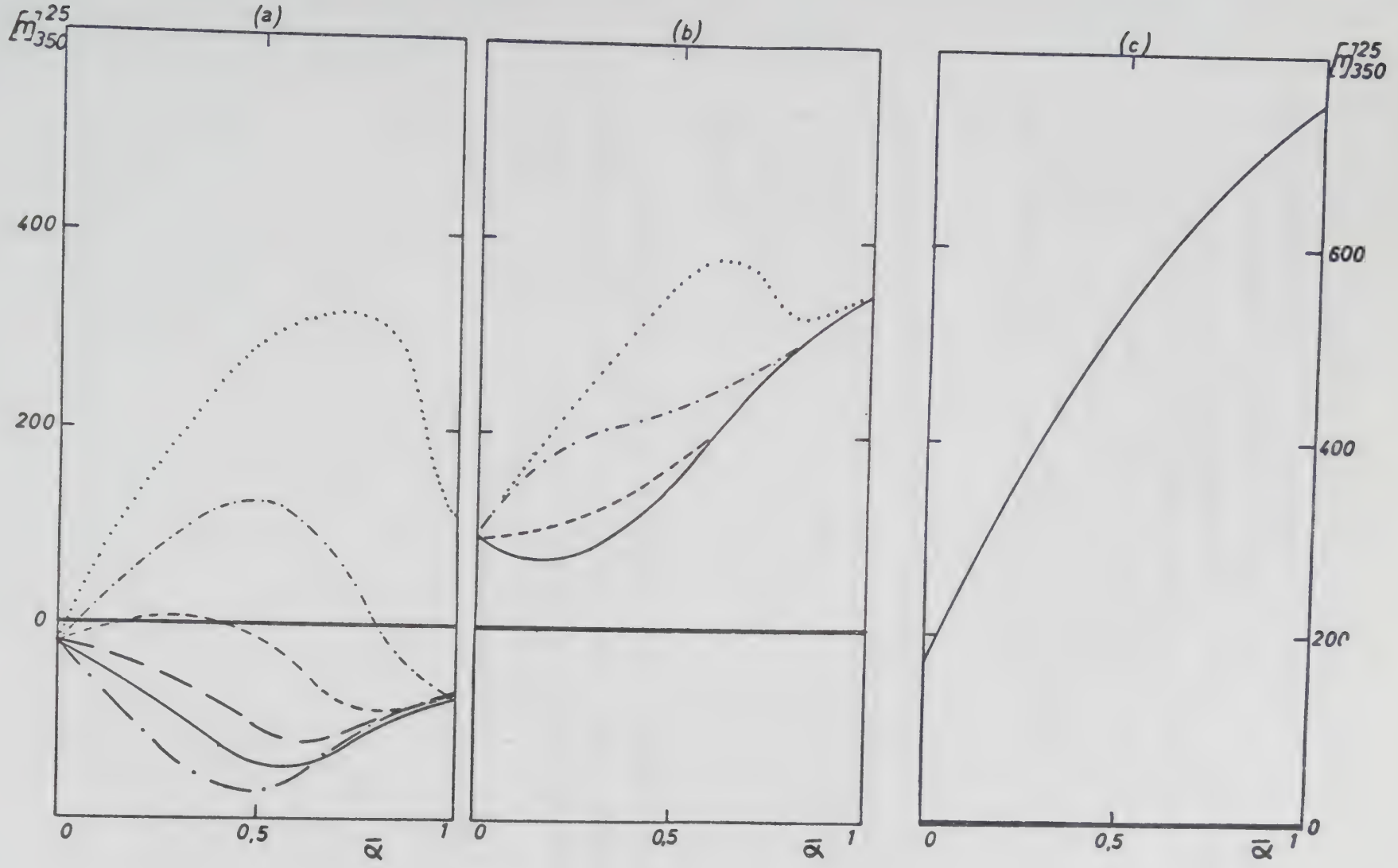


Figure 3-5. Variations du pouvoir rotatoire moléculaire résiduel à 350 nm en fonction du taux de neutralisation $\bar{\alpha}$
(a) eau (b) 21% acétone (c) 42% acétone

KOH ——— ; LiOH ——— · ——— ; Me_4NOH —— —— —— ;
Et_4NOH — — — — — ; Pr_4NOH —— · —— · —— ; Bu_4NOH . . . . . .

Dans le mélange contenant 42% d'acétone, les variations de $|m|_{350}$ deviennent monotones avec $\bar{\alpha}$ et indépendantes des contre-ions dans tout le domaine de neutralisation. En avançant et faisant disparaitre le $\bar{\alpha}_c$, l'addition d'acétone annule les différences provoquées par les contre-ions; on aboutit à des courbes uniques pour lesquelles les variations d'activité optique s'interprètent par les seules modifications des chromophores pendant l'ionisation.

On peut conclure:
-qu'avec les hydroxydes de N-tétraalkylammoniums, il y a une corrélation directe entre les résultats potentiométriques et viscosimétriques d'une part et l'activité optique mesurée à 350 nm d'autre part,
-par contre, pour les alcalins, ceci n'est pas directement évident.

L'étude dichroïque systématique s'impose donc pour décomposer tous les effets Cotton dans les différentes conditions (solvant, taux de neutralisation, ion compensateur) avant de conclure définitivement.

Ce travail est en cours de réalisation.

Influence de la concentration en polymère

Dans l'eau,et pour tous les contre-ions,pour $\bar{\alpha}<\bar{\alpha}_c$, il y a sensiblement proportionnalité entre les pouvoirs rotatoires lus et C_p.Il n'en est plus de même ensuite, par exemple à $\bar{\alpha}=1$;cet effet disparait par addition d' acétone (Figure 3-6a).L'écart avec la loi de BIOT (tracée arbitrairement entre l'origine et le point pour C_p le plus faible) est important dans l'eau.Ceci pourrait s'expliquer en considérant que la transition n'est pas entiérement terminée à $\bar{\alpha}=1$.Bien que l'extension des chaînes soit alors principalemnt contrôlée par les répulsions de charges,il existerait des zones présentant encore des interactions hydrophobes qui tendent à disparaître par dilution en augmentant le rapport solvant/ polymère.

L'écart à la proportionnalité disparait également par addition de sel (Figure 3-6b).Mais alors que dans l'eau seule,les pouvoirs rotatoires à $\bar{\alpha}=1$ sont indépendants du contre-ion (sauf pour Bu_4N^+),ici la nature du sel devient importante.Nous avons montré dans le Chapître II que les viscosités intrinsèques étaient d'autant plus faibles dans ces sels que l'ammonium quaternaire était volumineux (Figure 2-9).Leur addition à l'eau conduit à un solvant de plus en plus mauvais,renforçant les interactions hydrophobes et l'environnement organique des chaînes.

Il y a d'ailleurs une corrélation directe entre les pouvoirs rotatoires (Tableau 3-1 et Figure 3-6b) et les viscosités (Tableau 2-2) dans ces différents sels.

L'activité optique de PLL est donc très sensible à l'environnement et doit être discutée en termes qualitatifs. Mais les résultats expérimentaux confirment les interprétations d'autres techniques plus directes (viscosimétrie), ou d'approche théorique mieux connue (potentiométrie).

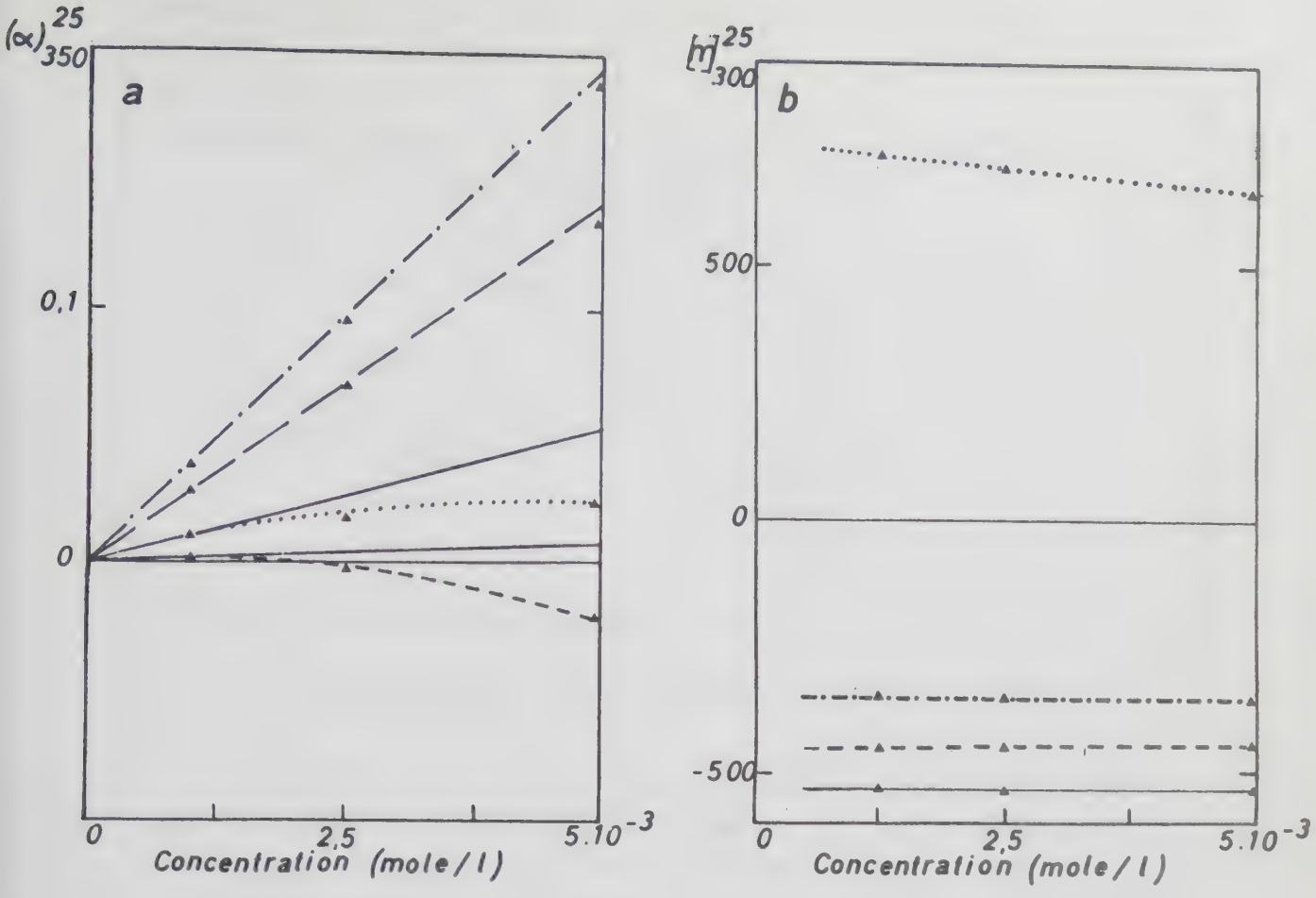


Figure 3-6. (a) Ecart à la loi de Biot pour PLL ($\bar{\alpha}$=1 par NaOH)

$(\alpha)_{350}$ pouvoirs rotatoires lus à 350 nm en fonction de C_p (l=0,5dm)

eau ------ ;8,4%acétone ····· ;30% acétone —— ——;
42% acétone —— · ——.

(b) Pouvoirs rotatoires molaires résiduels à 300 nm de PLL ($\bar{\alpha}$=1,0) en fonction de C_p (l=0,2dm)

Force ionique 0,01M

KCl —— ;Et_4NCl – – – – ;Pr_4NCl —·—· ;Bu_4NCl ···· ·

▲ Points expérimentaux

TABLEAU 3-1

Pouvoirs rotatoires moléculaires de PLL dans l'eau à $\bar{\alpha}$=1 dans divers sels ($I=10^{-2}$)

Sel	$\lvert m \rvert_{300}$
KCl	- 530
Me_4NCl	- 510
Et_4NCl	- 460
Pr_4NCl	- 360
Bu_4NCl	+ 700

3.4 COMPORTEMENT EN PRESENCE D'ACRIDINE ORANGE

L'Acridine Orange (AO) est un colorant qui absorbe dans le visible (400-600 nm),mais qui ne possède pas d'activité optique.Par contre,l'ORD étant un phénomène dispersif,les solutions aqueuses de PLL sont optiquement actives dans le visible,mais nous avons montré qu'il s' agissait là d'une conséquence des effets Cotton situés dans l'ultraviolet lointain.Nous avons vérifié qu'il n'existait aucun effet dichroïque pour PLL seul entre 400 et 600 nm.

Nous représentons Figure 3-7 les spectres dichroïques de solutions de PLL dans l'eau ($C_p = 10^{-3}M$) neutralisées à $\bar{\alpha}$ = 0,8 par les hydroxydes alcalins et N-tétraalkylammoniums, en présence d'AO $2.10^{-5}M$ (rapport contre-ion / AO =40).

Tous les mélanges montrent une activité optique anormale dans la région spectrale correspondant aux bandes d'absorption du colorant.Les spectres sont complexes avec principalement trois maxima vers 450,480 et 550 nm.On retrouve des résultats voisins du système PLGA-AO à pH 4,5 (3-16).L'AO est donc fixée dans l'environnement du centre chiral de PLL et montre une activité optique induite.

L'intensité des bandes est fonction de la nature du contre-ion.Il apparaît une "sélectivité" identique à celle observée par les autres techniques en l'absence d'AO.L' affaiblissement des effets dichroïques avec Bu_4N^+ indique

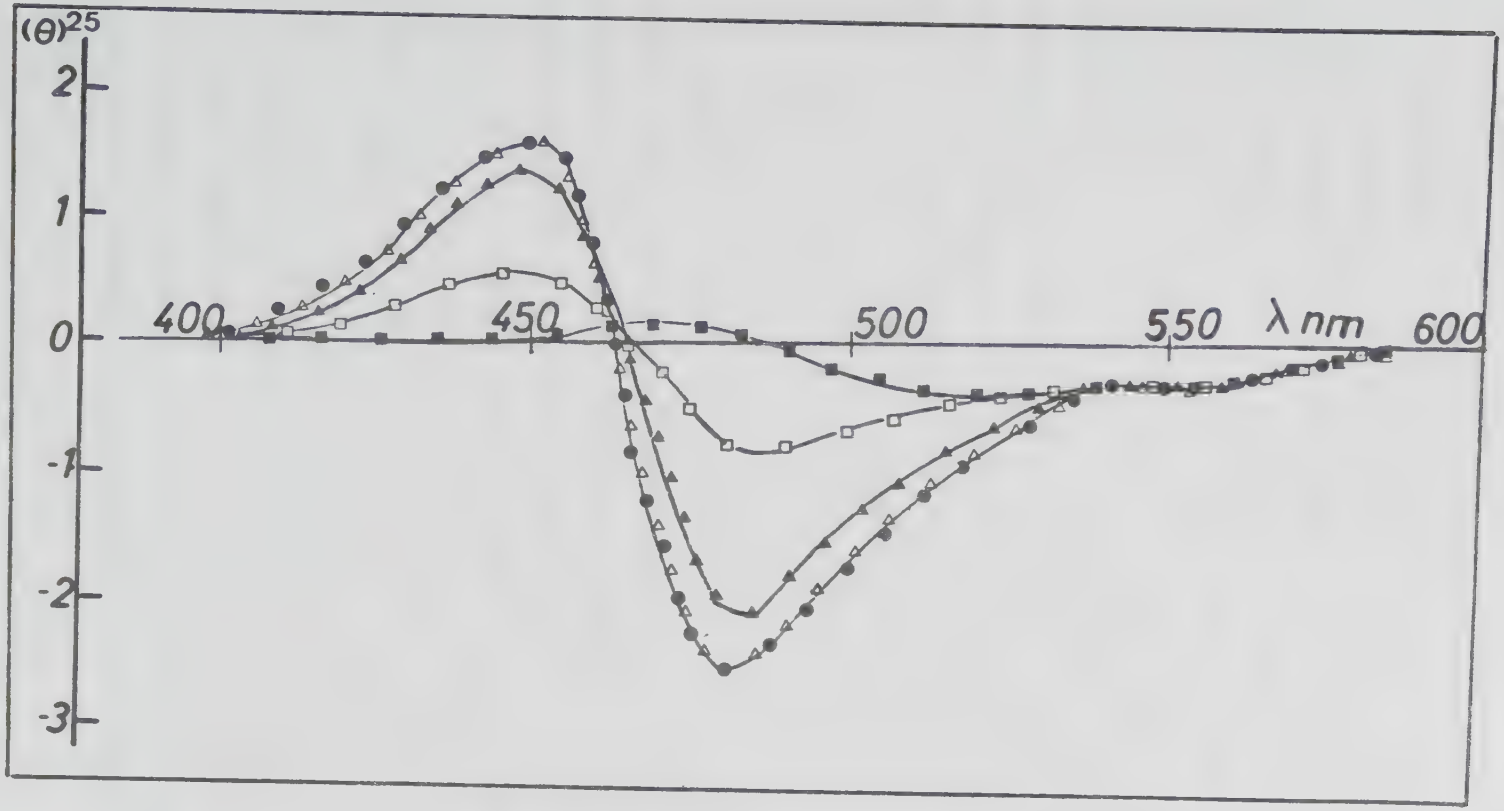


Figure 3-7. Spectres dichroïques de PLL ($C_p = 10^{-3}$ M) en présence d'Acridine Orange (2.10^{-5}M) à α=0,8 (l=0,2 dm)
(θ) : valeurs lues en millidegrés
KOH △ △ ; Me_4NOH ● ● ; Et_4NOH ▲ ▲ ; Pr_4NOH □ □ ; Bu_4NOH ■ ■

que dans ces conditions opératoires,ce cation est plus fixé sur les chaînes de PLL que l'AO,contrairement aux alcalins et aux ammoniums quaternaires à chaînes plus courtes.

L'AO étant introduit sous forme de chlorhydrate,on est en présence ,en solution,d'un sel mixte d'AO et d'ion compensateur,globalement 2.10^{-5}M,donc à une force ionique très faible.A $\bar{\alpha}$=0,8,nous avons montré que les spectres d'ORD de K^+ et Me_4N^+ étaient identiques (Figure 3-5a),alors que ceux de Pr_4N^+ et de Bu_4N^+ s'écartaient notablement.Nous nous sommes placés intentionnellement à $\bar{\alpha}$=0,8 car l'on sait que d'après les titrages viscosimétriques,la forme compacte n'existe plus qu'en présence de Bu_4N^+.Les résultats montrent que la fixation importante de l'AO en présence des alcalins et de Me_4N^+ dans des conditions où la pelote compacte n'existe plus,peut s'interpréter par un mécanisme électrostatique;inversement, l'absence de fixation avec Bu_4N^+ ne signifie pas qu'une structure compacte est défavorable à la fixation de colorant,mais plutôt que l'affinité des chaînes de PLL est très grande pour les cations N-tétraalkylammoniums au caractère hydrophobe très prononcé,donc que le mécanisme de fixation de Bu_4N^+ est comparable à celui des colorants.

Pour confirmer cette analogie,nous avons réalisé deux autres séries d'expériences.D'une part,nous avons comparé les viscosités réduites de solutions de PLL (C_p= 10^{-3}M) neutralisées par KOH pour diverses concentrations d'AO (Figure 3-8).On constate que la valeur d'$\bar{\alpha}_c$ est d'autant plus retardée que l'AO est concentré.

Pour montrer qu'il ne s'agit pas d'un simple effet de sel,nous comparons dans le Tableau 3-2 les viscosités réduites en présence d'AO,de KCl ou de Bu_4NCl,pour PLL et PMA.

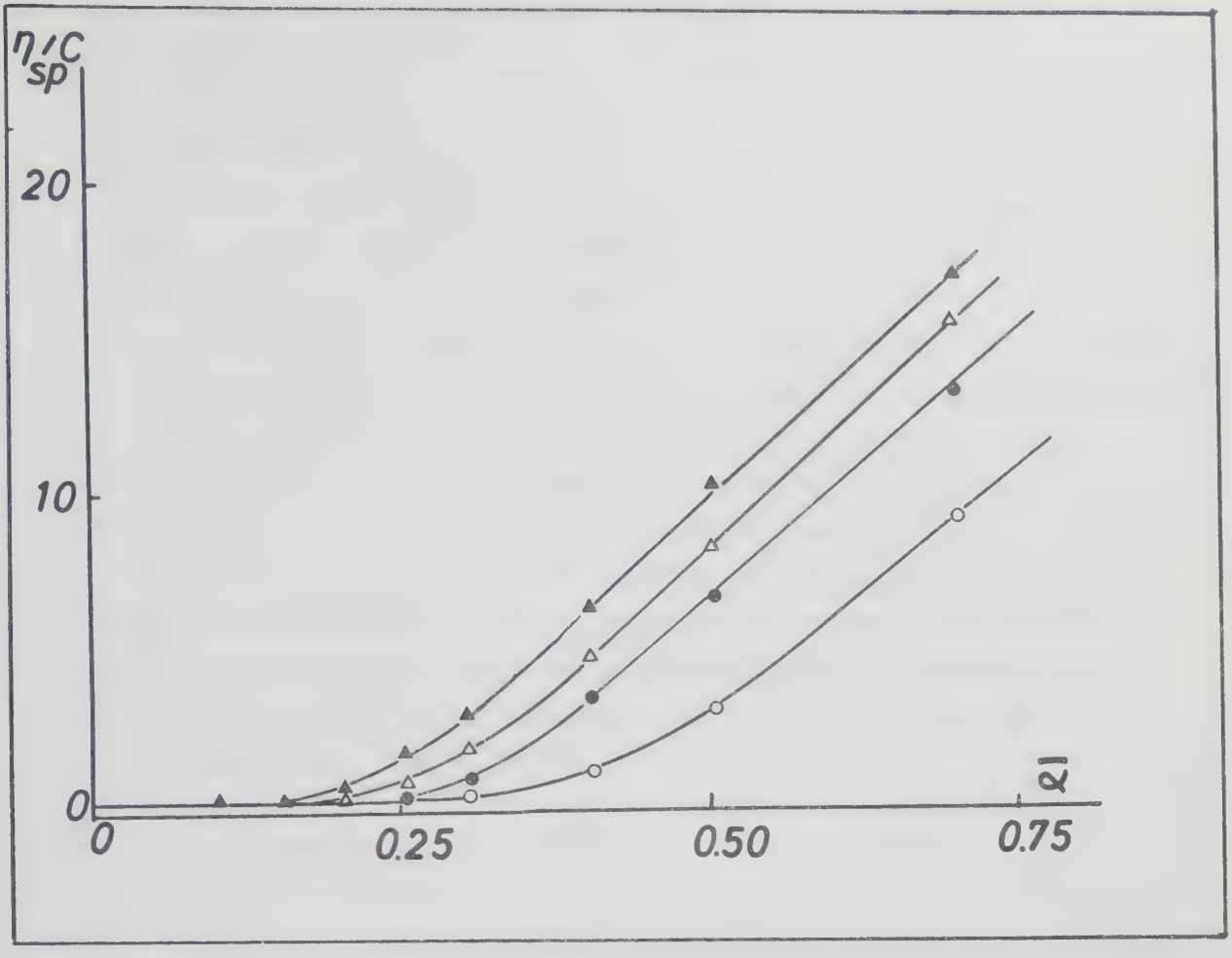


Figure 3-8. Viscosité spécifique réduite de PLL ($C_p = 10^{-3}$M) (dl.g^{-1}) neutralisé par KOH en présence d'AO.
(AO) 0: ▲ ▲ ; 2.10^{-5} △ △ ; 5.10^{-5} ● ● ; 10^{-4} ○ ○ .

TABLEAU 3-2

Viscosités réduites (dl.g^{-1}) pour PLL et PMA ($C_p = 10^{-3}$M) en présence de KCl, Bu_4NCl ou d'AO, Cl à $\bar{\alpha}$=0,4 (par KOH)

	C_{AO}:0 C_{sel}:0	C_{AO}:0 C_{KCl}:10^{-4}	C_{AO}:0 C_{Bu_4NCl}:10^{-4}	C_{AO}:10^{-4} C_{sel}:0
PMA	39,5	29,3	32,0	11,0
PLL	7,4	5,4	3,2	1,1

chimique de PLL présente des inconvénients pour les études spectrales.Cependant une étude dichroïque ultérieure approfondie permettra de situer les transitions électroniques optiquement actives et de faire la part respective entre la modification électronique des chromophores ou bien la solvatation.

Par ailleurs,la présence du centre chiral nous a permis de mettre en évidence par l'activité optique induite,l'attraction de l'Acridine Orange dans l'environnement du centre asymétrique.

Nous avons pu ainsi montrer que le mécanisme de fixation des contre-ions N-tétraalkylammoniums,bien que non encore totalement élucidé,était assez voisin de celui observé pour les colorants.

Les résultats des Chapîtres II et III montrent que PLL constitue sous sa forme non ou peu ionisée,une microphase organique dans l'eau et qu'il constitue un bon modèle des protéines globulaires,meilleur que PMA par exemple.

De nombreux problèmes restent à résoudre,mais nous ne pensions pas,lorsque nous avions commencé ce travail, arriver à des résultats si particuliers.Celà montre que la systématisation des propriétés des polyélectrolytes est encore difficile à établir en raison du grand nombre de paramètres influents,et à notre avis du trop petit nombre d'exemples encore décrits avec assez de détails.

(3-1) M.VERT,*"Polyelectrolytes"*,(E.SELEGNY Ed.), Dordrecht,Hollande,D.Reidel Pub.Comp.,1974

(3-2) W.MOFFITT,*J.chem.Phys.*,25,467(1956)

(3-3) B.J.LITMAN et J.A.SCHELLMAN,*J.Phys.Chem.*,69,978(1965)

(3-4) R.K.KULKARNI et H.MORAWETZ,*J.Polym.Sci.*,54,491(1961)

(3-5) F.B.BRUSCHTEIN,*Ph.Thesis*,Polytechnic Inst.of Brooklyn,1965

(3-6) H.MORAWETZ,*"Macromolecules in solution"*, Intersc.Publish.,1965,p.243

(3-7) C.BRAUD et M.VERT,*Polymers*,en parution

(3-8) K.SAOTOME et R.C.SCHULZ,*Makromol.Chem.*,109,239(1967)

(3-9) V.CRESCENZI,F.QUADRIFOGLIO et V.VITAGLIANO, *J.Macromol.Sci.(Chem)*,A1(5),917(1967)

(3-10) W.H.J.STORK,P.L. de HASSETH,W.B.SCHIPPERS, C.M.KORMELING et M.MANDEL,*J.Phys.Chem.*,77,1772(1973)

(3-11) W.H.J.STORK,P.L. de HASSETH,G.J.M.LIPPITZ et M.MANDEL,*J.Phys.Chem.*,77,1778(1973)

(3-12) T.M.BIRSHTEIN,Y.V.ANUFRIEVA,T.N.NEKRASOVA, O.B.PTITSYN et T.V.SHEVELEVA, *Polym.Sci.SSSR*,7,412(1965)

(3-13) M.DOMARD,M.RINAUDO et M.RINALDI,*J.chim.Phys.*,70,1410(1973

(3-14) S.MAKINO,N.MURAI et S.SUGAI,*Polym.Letters*,6,477(1968)

(3-15) S.IKEDA et T.IMAE,*Polym.J.*,4,301(1973)

(3-16) Y.SATO,M.HATANO et M.YONEYAMA,*Bull.Soc.Chim.Japon*, 46,1980(1973)

(3-17) G.BARONE,V.CRESCENZI,A.M.LIQUORI et F.QUADRIFOGLIO, *J.Phys.Chem.*,71,2341(1967)

(3-18) G.BARONE,V.CRESCENZI,B.PISPISA et F.QUADRIFOGLIO, *J.Macromol.Chem.*,1(4),761(1966)

T R O I S I E M E P A R T I E

CHELATION DES IONS Cu(II) PAR LES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES

CHAPITRE IV

FORMATION DE CHELATES ENTRE LA N-TOSYL L-α-ALANINE ET LES IONS Cu(II)

4.1 INTRODUCTION

4.2 MISE EN EVIDENCE DE LA REACTION DE CHELATION ENTRE Cu(II) ET LES SULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES
- 4.2.1 Description des courbes de neutralisation de TosA en présence de Cu(II)
- 4.2.2 Formation de chélates avec d'autres sulfonamides carboxyliques
- 4.2.3 Discussion

4.3 CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES CHELATES Cu(II) - TosA
- 4.3.1 Calculs par voie graphique
- 4.3.2 Calculs par le programme ACREF-3A
- 4.3.3 Résultats

4.4 UTILISATION CONJOINTE DE LA POTENTIOMETRIE ET DE LA SPECTROPHOTOMETRIE

4.5 UTILISATION CONJOINTE DE LA POTENTIOMETRIE ET DE LA POLARIMETRIE

4.6 CONCLUSIONS

Appendice 4-1 Calcul potentiométrique des constantes de complexion

Appendice 4-2 Détermination spectrophotométrique des constantes de complexion

Appendice 4-3 Détermination polarimétrique des constantes de complexion

4.1 INTRODUCTION

Nous avons montré dans le Chapître I que les sulfonamides et polysulfonamides α-carboxyliques portaient des sites ionogènes identiques.Il était donc intéressant d'étudier la chélation des ions Cu(II) par les deux types de molécules (TosA et PLL).

A une exception près sur laquelle nous reviendrons dans la discussion des résultats,nous n'avons pas trouvé dans la littérature de description des propriétés complexantes des sulfonamides α-carboxyliques,ce qui est étonnant, plusieurs milliers de coordinats étant répertoriés.Nous pensons que ceci provient de leur faible solubilité dans l'eau,qui ne peut être accrue que par l'adjonction d'autres fonctions qui deviennent alors génantes pour les études (amine par exemple).

Il était tentant,dans une approche du problème de comparer avec les α-amino-acides dont les sulfonamides dérivent.Cependant pour ces derniers,le caractère basique de l'atome d'azote est obligatoire:par exemple,la N-acétyl glycine ne forme avec Cu(II) que des sels (4-1).

Le sulfonamides simples précipitent avec les ions Cu(II): cette propriété a conduit à une méthode de dosage gravimétrique (4-2).

Les titrages potentiométriques préliminaires nous ont montré qu'au contraire la TosA formait des chélates colorés successifs.

La méthode la plus courante pour déterminer les constantes de complexion est la potentiométrie (méthode de BJERRUM (4-3)),mais on peut également utiliser des techniques faisant appel à des grandeurs moléculaires additives proportionnelles à la concentration des espèces en solution,telles que l'absorption et le pouvoir rotatoire (4-4).Ceci a été possible pour le système Cu(II)-TosA : les solutions sont colorées dans le visible,la fixation des ions Cu(II) induit une forte activité optique.

La détermination pratique des constantes de stabilité se fait généralement par voies graphiques.On s'affranchit des calculs fastidieux depuis quelques années à la suite des développements du calcul sur ordinateur.Il reste nécessaire d'avoir des valeurs préliminaires des constantes de stabilité avant de les affiner par la suite sur ordinateur.

Ce Chapître sera ainsi divisé:

-description des courbes de neutralisation de la TosA en présence des ions Cu(II),

-discussion mettant en évidence la structure des chélates,

-recherche des constantes de stabilité par voies graphiques, puis sur ordinateur,

-application à la spectrophotométrie et à la polarimétrie.

Nous serons amenés à utiliser dans les calculs un système de notation adapté aux études de complexion,différent de celui rencontré dans les études concernant les polyélectrolytes.

Enfin,afin de maintenir constants les coefficients d' activité,nous avons travaillé à force ionique élevée ($NaClO_4$ 1M) et tous les résultats sont exprimés en concentration des espèces après correction des mesures de pH de l'effet de force ionique (voir partie expérimentale).

LISTE DES SYMBOLES

TosA ≡ A	N-tosyl L-α-alanine
$(H_2A),(HA^-),(A^{2-})$	concentration des formes protonées et dissociées de TosA (mole/l)
$(CuA),(CuH_{-1}A)$	concentration des chélates (mole/l) $CuH_{-1}A \equiv CuA(OH)$
K_2^H, K_1^H	constantes de dissociation des fonctions -COOH et -NH; $K_1^H \equiv 1/\beta_{011}$; $K_2^H \equiv \beta_{011}/\beta_{021}$
$(H^+) \equiv h$	concentration en protons
$(OH^-) \equiv oh$	concentration en ions hydroxydes
C_A	concentration totale en coordinat (mole/l)
C_B	concentration totale en base ajoutée (mole/l)
C_M, C_{Cu}	concentration totale en métal (mole/l)
C_H	$(2C_A - C_B)$ concentration totale des protons neutralisables
$\bar{q}$	$\frac{(C_H - h + oh)}{C_A}$ nombre moyen de protons neutralisé par mole de A
-log h	pH de la solution corrigé de l'effet de force ionique
m	concentration des ions métalliques libres $m \equiv (Cu^{2+})$
a	concentration du coordinat libre $a \equiv (A^{2-})$
$\lvert\Phi\rvert_{M_pH_qA_r}$	pouvoirs rotatoires spécifiques moléculaires $\lvert\Phi\rvert = \frac{M \cdot \alpha}{l \cdot C}$ M : masse moléculaire, α : rotation lue (degré), l : trajet optique (dm), C : concentration (g.%)
$\varepsilon_{M_pH_qA_r}$	coefficients d'extinction moléculaires $\varepsilon = \frac{d}{l.C}$ C:concentration molaire, d:densité optique, l:trajet optique (cm)
$\bar{\varepsilon}$	$d/l.C_A$ coefficient d'extinction moyen de la solution (Chapître I) dans l'ultraviolet $d/l.C_M$ (Chapître IV) dans le visible
β_{pqr}	constante de stabilité de l'espèce $M_pH_qA_r$ formée par l'équilibre $pM + qH + rA \rightleftarrows M_pH_qA_r$ $\beta_{pqr} = \frac{(M_pH_qA_r)}{m^p h^q a^r}$

K_1 constante de stabilité de formation de MA à partir de l'équilibre $M + HA^- \rightleftharpoons MA + H^+$

K_2 constante de stabilité de formation de $MH_{-1}A$ à partir de l'équilibre $MA \rightleftharpoons MH_{-1}A + H^+$

$\bar{r}$ fonction de formation de BJERRUM

4.2 MISE EN EVIDENCE DE LA REACTION DE CHELATION ENTRE Cu(II) ET LES SULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES

4.2.1 Description des courbes de neutralisation de TosA en présence de Cu(II)

Les courbes de neutralisation de TosA en présence de Cu(II) (Figure 4-1) montrent l'apparition de deux sauts potentiométriques vers pH 6 et 9.Pour les atteindre, la quantité de base C_B à ajouter est fonction de C_{Cu}.

La première équivalence correspond exactement à $C_B = C_A + C_{Cu}$ et s'accompagne de l'apparition d'une coloration verte,la seconde correspond à $C_B = C_A + 2C_{Cu}$ et s'accompagne du passage à une coloration bleue.

Lorsque $C_{Cu} > C_A$,on observe un début de précipitation de l'hydroxyde de Cuivre.

4.2.2 Formation de chélates avec d'autres sulfonamides carboxyliques

Les composés étudiés sont décrits Tableau 4-1.

En présence de Cu(II),les solutions de (II),(III), (IV),(VII) et (VIII) qui portent le même site chélatant que TosA se comportent de manière identique.On peut remarquer que lorsque la fonction phénol est assez forte (III),le premier chélate se forme pour $C_B = C_A + C_{Cu}$ et le second pour $C_B = 2C_A + 2C_{Cu}$ car il y a alors neutralisation simultanée des -OH phénoliques.

Les solutions de (II) et (III) laissent déposer, lentement pour (II),rapidement pour (III),une poudre brune;il s'agit probablement d'un phénomène d'oxydo-réduction entre les ions phénate et le Cuivre,favorisé par une plus grande ionisation du phénol;pour (V),on remarque que $Cu(OH)_2$ précipite.La chélation demanderait un cycle à 6 chaînons moins stable qu'à 5 chaînons.On sait d'ailleurs que la β-alanine est moins complexante que l'α-alanine (4-5).

Il en va de même pour d'autres métaux de transition : Ni,Co,Zn,pour lesquels nous avons également observé la précipitation des hydroxydes avec toutes les sulfonamides α-carbo-

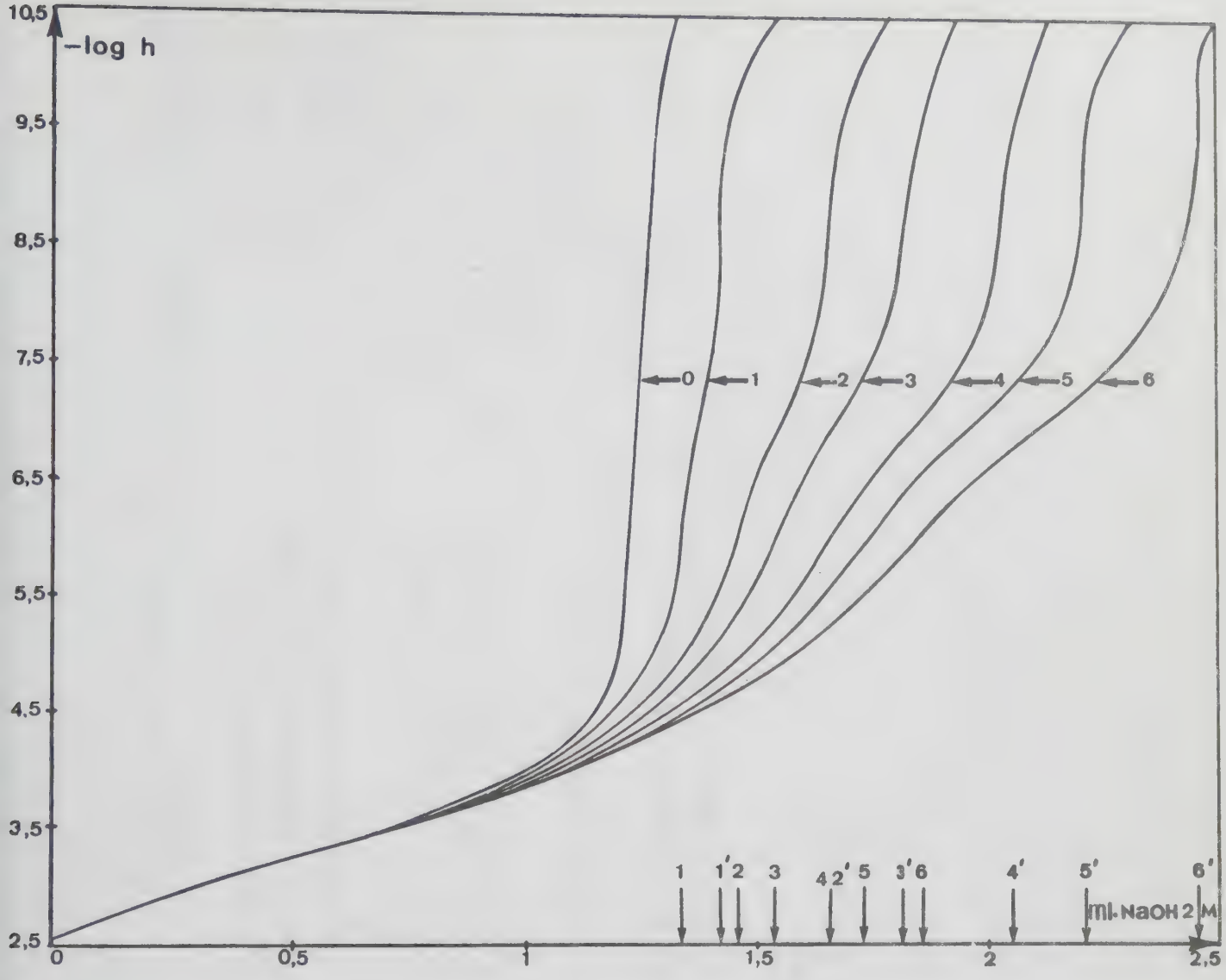


Figure 4-1. Courbes de neutralisation de TosA en présence de Cu(II) dans $NaClO_4$ 1M. C_A = 0,025 M V = 100 ml

COURBE	0	1	2	
C_M	0	$1,6.10^{-3}$	4.10^{-3}	
COURBE	3	4	5	6
C_M	$5,6.10^{-3}$	8.10^{-3}	$9,6.10^{-3}$	$1,2.10^{-2}$

Nous avons noté sur l'axe des abcisses les sauts potentiométriques correspondants à la formation successive des deux chélates.

TABLEAU 4-1

	COMPOSE	FORMULE	CHELATES	C_B A AJOUTER
(I)	N-tosyl L-α-alanine	$CH_3-CH(COOH)-NH-SO_2-\phi-CH_3$	+	$C_A + 2C_{Cu}$
(II)	N-tosyl L-tyrosine	$HO-\phi-CH_2-CH(COOH)-NH-SO_2-\phi-CH_3$	+	$C_A + 2C_{Cu}$ (3)
(III)	N-p-hydroxyphénylsulfonyl L-phénylalanine	$\phi-CH_2-CH(COOH)-NH-SO_2-\phi-OH$	+	$2C_A + 2C_{Cu}$ (4)
(IV)	N-tosyl L-phénylalanine	$\phi-CH_2-CH(COOH)-NH-SO_2-\phi-CH_3$	+	$C_A + 2C_{Cu}$
(V)	N-tosyl β-alanine	$HOOC-CH_2-CH_2-NH-SO_2-\phi-CH_3$	-(1)	
(VI)	N-O-diméthyltosyl L-tyrosine	$CH_3O-\phi-CH_2-CH(COOH)-N(CH_3)-SO_2-\phi-CH_3$	-(2)	
(VII)	N-p-méthoxyphénylsulfonyl L-phénylalanine	$\phi-CH_2-CH(COOH)-NH-SO_2-\phi-OCH_3$	+	$C_A + 2C_{Cu}$
(VIII)	acide N-N'-ditosyl diamino-2,5 pimélique	$CH_3-\phi-SO_2-NH-CH(COOH)-CH_2$ $CH_3-\phi-SO_2-NH-CH(COOH)-CH_2$	+	

(1) Précipité d'hydroxyde de Cuivre

(2) Formation d'un sel de Cuivre insoluble

(3) pK de la fonction phénol > 10

(4) pK de la fonction phénol ≈ 8,3

xyliques (Figure 4-2).Ces métaux sont moins aptes à se coordiner que Cu(II) avec les amino-acides (4-6).

Cependant,il n'est pas exclu qu'en très fort excès de TosA,il n'y ait pas complexion.

Pour (VI),nous avons observé après neutralisation des fonctions carboxyliques,l'apparition d'un précipité vert qui s'est révélé être le sel CuA_2 insoluble dans l' eau.

4.2.3 Discussion

Les seuls travaux auquels nous puissions nous référer sont ceux de GHOSH (4-7 à 12).Cet auteur a essentiellement décrit la composition des complexes qu'il a isolés. Comme les méthodes employées sont drastiques:évaporation à sec des solutions,puis reprise par divers solvants afin d' éliminer les autres espèces présentes (par exemple les sels) car l'auteur n'a pu précipiter directement les complexes à partir des solutions mères,il nous a semblé que ces résultats ne reflètaient pas nécessairement l'état des des espèces présentes en solution lors de la neutralisation.

Dans l'exemple Cu(II)-N-benzènesulfonyl L-α-alanine, quasi identique à TosA,GHOSH décrit les espèces $Cu(HA)(OH)(H_2O)$, $Cu(HA)(OH)_2$,$Cu(HA)_2$ et Na_2CuA_2.Le seul exemple de détermination quantitative des espèces en solution et de recherche des constantes de stabilité a été réalisé avec la N-benzènesulfonyl glycine dans le mélange éthanol-eau (50/50):les chélates formés successivement seraient MHA^+,$M(HA)_2^\circ$,$M(HA)A^-$ et MA_2^{2-}. Les deux premiers chélates proviendraient de la libération du proton de -COOH par M^{2+},les deux derniers correspondraient à la dissociation de ces complexes acides par départs successifs de l'hydrogène de la fonction -NH.

Ceci ne correspond pas aux observations que nous avons pu faire pour la TosA.La formation des complexes MHA^+ et $M(HA)_2$ s'accompagnerait d'un décalage vers les milieux acides des courbes de neutralisation en présence de Cu(II),ce qui ne semble pas le cas (Figure 4-1).

D'autre part,nous avons effectué une étude conductimé-

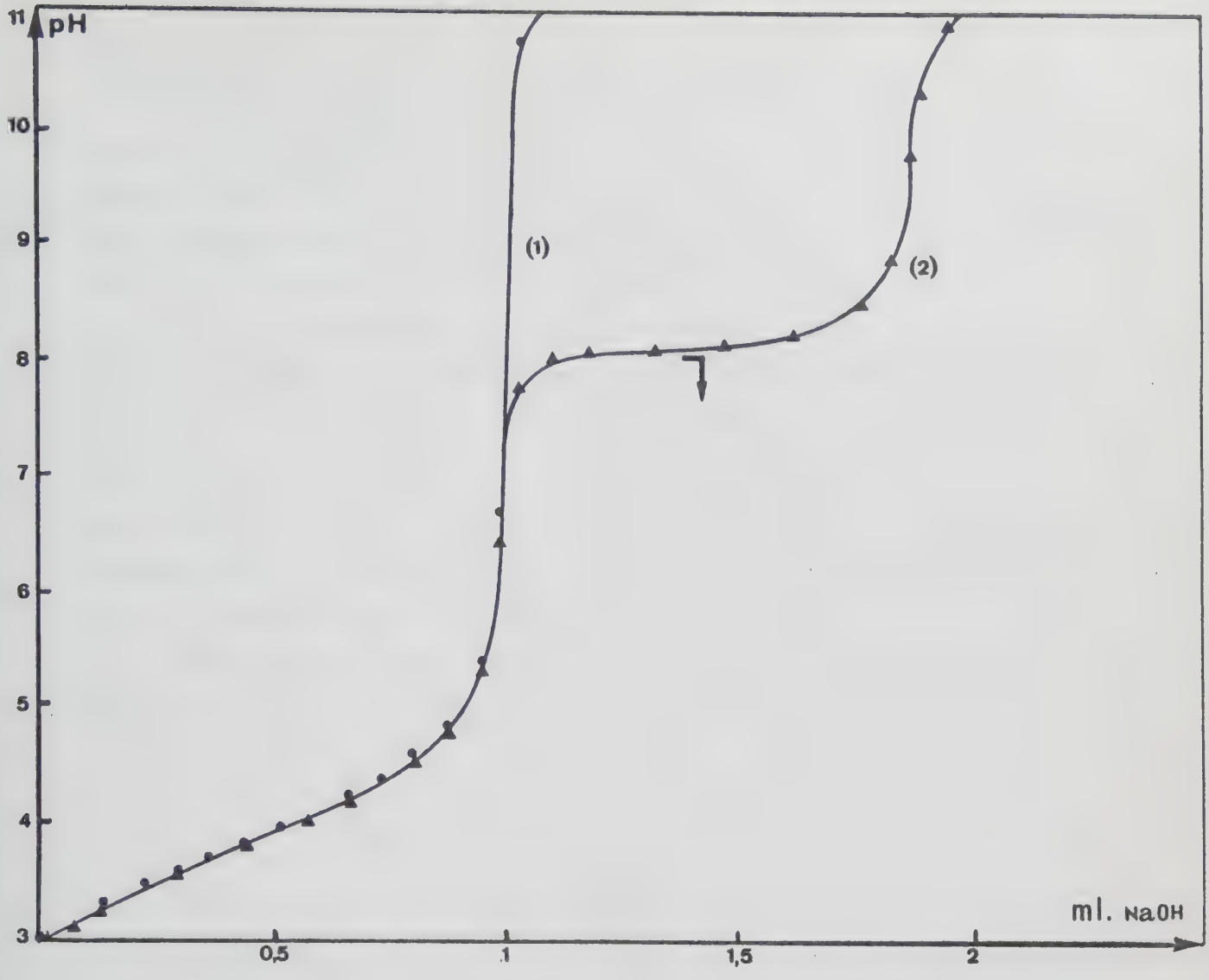


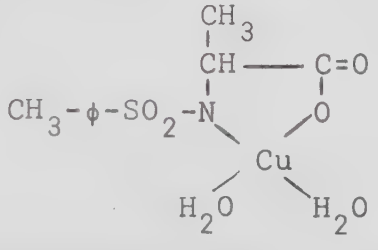
Figure 4-2. Courbes de neutralisation de l'acide N-p-méthoxysulfonyl L-phénylalanine (dans 30% d'acétone)
(1) seul (2) en présence de Co(II)
On observe la précipitation de l'hydroxyde

trique simultanée à la potentiométrie (Figure 4-3).

Dans la région A,la conductibilité décroît,puis remonte légèrement comme il est normal pour la neutralisation d'un acide faible (pH 2,50 à 3,80).Dans la région B,la conductibilité reste sensiblement constante et a même tendance à décroître en fin de formation du premier chélate (jusqu'à pH 6).

Or,la concentration en ions Na^+ provenant de l'addition de base augmente constamment.Si HA^- et Cu^{2+} réagissaient pour donner une espèce conductrice $CuHA^+$,même de conductibilité inférieure à la somme des contributions individuelles,la conductibilité augmenterait malgré tout,ce qui n'est pas le cas.D'autre part,si l'espèce formée à pH 6 était $Cu(HA)_2$ non conductrice,la concentration de base C_B à ajouter serait $C_B = C_A$,alors que l'on observe $C_B = C_A + C_{Cu}$.

Nous en concluons que le premier chélate formé entre Cu(II) et TosA n'est pas chargé et a la structure suivante



Cette structure est en accord avec la non formation de chélates sur une sulfonamide β-carboxylique (cycle à 6 chaînons peu stable) ou N-méthylée,et au déplacement dans un premier temps d'un proton fixé à la fonction -NH (ce qui est possible puisque nous avons montré dans le Chapître I que cette acidité,quoique très faible,était réelle (pK ∿ 12)). Cette hypothèse est également confirmée par les calculs potentiométriques,spectrophotométriques et polarimétriques qui suivent.

Après le premier saut de potentiel,on observe que la conductibilité de la solution croît brusquement (région C).Il y a donc apparition d'une espèce nouvelle chargée électriquement. Sa structure la plus attendue serait selon l'hypothèse de BJERRUM MA_2^{2-}.Les calculs que nous avons effectués dans cette hypothèse l'ont infirmée.Une autre possibilité,confirmée, consiste en la dissociation d'une molécule d'eau fixée sur le Cuivre pour donner

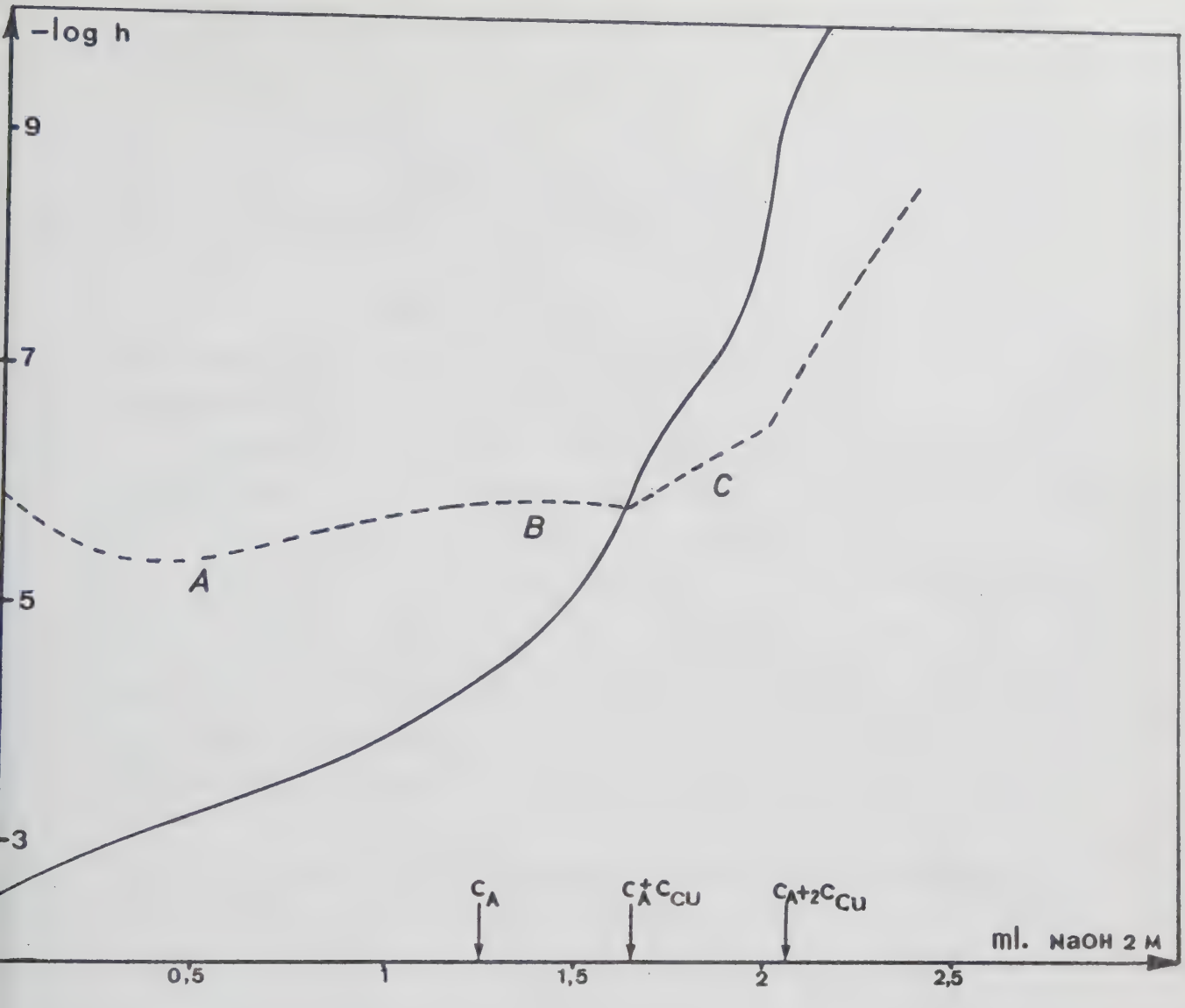
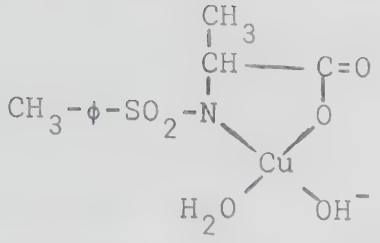


Figure 4-3. Courbes de neutralisation (trait plein) et de conductimétrie (unités arbitraires) (trait pointillé)
C_A = 0,025 M C_{Cu} = 0,008 M
(force ionique nulle)



complexe chargé et nécessitant pour sa formation la consommation d'un OH^- par Cu(II) fixé.

La vérification par la méthode de JOB n'est pas possible ici par suite de la précipitation de l'hydroxyde de Cuivre pour des fractions molaires de Cu(II) élevées.

Dans les conditions opératoires où nous avons opéré, la structure du second complexe s'accorde bien avec les calculs. Dans d'autres conditions ((TosA) plus faible) il est possible que d'autres espèces minoritaires se forment et interfèrent car les résultats numériques n'ont pas toujours été aussi satisfaisants.On rejoindrait ainsi les observations de GHOSH.

4.3 CALCUL DES CONSTANTES DE STABILITE DES CHELATES Cu(II) - TosA

Les résultats expérimentaux ont été traités par voie graphique à notre Laboratoire,puis les valeurs préliminaires ainsi obtenues ont été affinées sur ordinateur IBM 360-75 par la méthode du "pit-mapping" mise au point au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Lyon par M.MARTIN (4-13).Dans une première étape,on évalue graphiquement les constantes de stabilité des complexes à partir des hypothèses sur leur structure,puis le programme ACREF-3A (en mémoire au CIRCE) permet la transformation des données potentiométriques en courbes de neutralisation normalisées $\bar{q}$,-log h ($\bar{q}$ est le nombre moyen de protons neutralisables par molécule de coordinat,-log h le pH corrigé de l'effet de force ionique).

On compare $\bar{q}_{exp}$ et $\bar{q}_{cal}$ à partir d'une valeur initiale des constantes de stabilité des complexes,et on recherche le minimum de $S = (\bar{q}_{exp} - \bar{q}_{cal})^2$ en faisant varier les constantes. Lorsque S diverge,les hypothèses initiales concernant la structure des complexes sont erronées.

On arrête le calcul lorsque S devient constant et très faible.

Dans le programme ACREF-3A,la symbolisation des équilibres est très générale,et traite aussi bien d'un acide faible comme un cas particulier de complexion (des protons),que des complexes polynucléaires et mixtes.Par contre,la notation utilisée pour la recherche des constantes par voie graphique est plus simple,mais moins générale.Nous exposerons donc d'abord les calculs qui nous ont permis d'accéder aux formules générales,puis l'équivalence entre les deux systèmes de notation.Enfin,nous donnerons les résultats numériques.

4.3.1 Calculs par voie graphique

Nous définissons par K_1^H et K_2^H les constantes de dissociation des fonctions sulfonamide et carboxylique

$$K_1^H = \frac{(H^+)(A^{2-})}{(HA^-)} \qquad K_2^H = \frac{(H^+)(HA^-)}{(H_2A)}$$

Comme la fonction sulfonamide est très faible,nous avons considéré que la réaction de complexion était:

$$Cu^{2+} + HA^- \rightleftarrows CuA + H^+$$

Nous écrivons pour le second complexe

$$CuA,H_2O \rightleftarrows CuA(OH^-) + H^+$$

Les constantes de stabilité sont

$$K_1 = \frac{(CuA)(H^+)}{(Cu^{2+})(HA^-)} \qquad K_2 = \frac{(CuAOH^-)(H^+)}{(CuA,H_2O)}$$

Les courbes de neutralisation ayant montré que la chélation s'effectuait en deux étapes suffisamment distinctes, nous avons effectué le calcul de chélation pour la première espèce en négligeant la formation du second chélate pour simplifier le calcul.Ce dernier est détaillé dans l'Appendice 4-1.

La fonction de formation $\bar{r}$ s'écrit

$$\bar{r} = \frac{(CuA)}{(Cu^{2+}) + (CuA)}$$

En résolvant le système des équations de l'électroneutralité de la solution et des conservations du coordinat et du métal,on aboutit à

$$(HA^-) = \frac{2C_A - (H^+) - C_B}{1 + \frac{2(H^+)}{K_2^H}}$$

(HA^-) ainsi connu,on peut calculer $\bar{r}$

$$\bar{r} = \frac{C_A - (HA^-)\frac{K_2^H + (H^+)}{K_2^H}}{C_M}$$

Ces équations entraînent

$$\bar{r}.(H^+) = K_1.(HA^-).(1-\bar{r})$$

En portant $\bar{r}.(H^+)$ en fonction de $(HA^-).(1-\bar{r})$ on aura une droite de pente K_1 passant par l'origine.

Pour le calcul de K_2 nous avons admis dans un souci de simplification que la concentration en Cu(II) libre était devenue négligeable.En résolvant le système des équations de l'électroneutralité et de la conservation de C_A et C_M on aboutit à

$$(C_B - C_A - C_M).(H^+) = K_2.(2C_M + C_A - C_B)$$

En portant le premier terme en fonction du second,on obtient une droite passant par l'origine et de pente K_2.

4.3.2 Calculs par le programme ACREF-3A

A la réaction

$$pM + qH + rA \rightleftarrows M_pH_qA_r$$

correspond la constante de stabilité

$$\beta_{pqr} = \frac{M_pH_qA_r}{m^p h^q a^r}$$

p et r sont $\geq$ 0. Par convention, q peut être négatif lorsque le nombre de protons libérés par le coordinat A dépasse le nombre maximum qu'il dissocie à l'état libre, ce qui apparaît ici d'après les résultats expérimentaux.

Dans un tel système de notation, la dissociation du coordinat seul est caractérisée par β_{011} et β_{021}

$$\beta_{011} = 1/K_1^H \qquad \beta_{021} = 1/K_1^H.K_2^H$$

La réaction de formation du premier chélate correspond à

$$Cu^{2+} + A^{2-} \rightleftarrows CuA \qquad \beta_{101} = \frac{(CuA)}{m.a}$$

C'est cette valeur de β_{101} qui a été recherchée sur ordinateur. On montre que

$$\log \beta_{101} = \log K_1 + \log \beta_{011}$$

D'après les conventions énoncées ci-dessus, la réaction de formation du second chélate s'écrit

$$Cu^{2+} + A^{2-} \rightleftarrows CuH_{-1}A + H^+ \qquad \beta_{1-11} = \frac{(CuH_{-1}A).h}{m.a}$$

$CuH_{-1}A$ est la même espèce que $CuA(OH^-)$

De même, $\log \beta_{1-11} = \log K_2 + \log \beta_{101}$

Nous rappelons dans le Tableau 4-2 les relations entre les deux systèmes de notation

TABLEAU 4-2

RELATIONS ENTRE LES NOTATIONS USUELLES ET CELLES DU PROGRAMME ACREF-3A

Réaction	Notation usuelle	ACREF-3A	Relation
$H_2A \rightleftarrows HA^- + H^+$	K_2^H	β_{021}	$\beta_{021} = 1/K_1^H \cdot K_2^H$
$HA^- \rightleftarrows A^{2-} + H^+$	K_1^H	β_{011}	$\beta_{011} = 1/K_1^H$
$Cu^{2+} + HA^- \rightleftarrows CuA + H^+$ $Cu^{2+} + A^{2-} \rightleftarrows CuA$	K_1	β_{101}	$\beta_{101} = K_1 \cdot \beta_{011}$
$CuA \rightleftarrows CuH_{-1}A + H^+$ $Cu^{2+} + A^{2-} \rightleftarrows CuH_{-1}A + H^+$	K_2	β_{1-11}	$\beta_{1-11} = K_2 \cdot \beta_{101}$

4.3.3 Résultats

Le détail et des exemples de calculs sont donnés dans l'Appendice 4-1. Les calculs par voie graphique sont représentés sur les Figures 4-4 pour le premier complexe et 4-5 pour le second. Les constantes de stabilité sont indépendantes de la concentration en TosA et de C_M dans la gamme étudiée.

Le calcul sur ordinateur a été effectué à partir des résultats précédents pour 5 rapports C_A/C_M pour 200 couples $\bar{q}$,-log h.

On a obtenu rapidement une convergence de S à partir des résultats graphiques, ce qui indique que les hypothèses concernant la structure des complexes étaient justifiées.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4-3

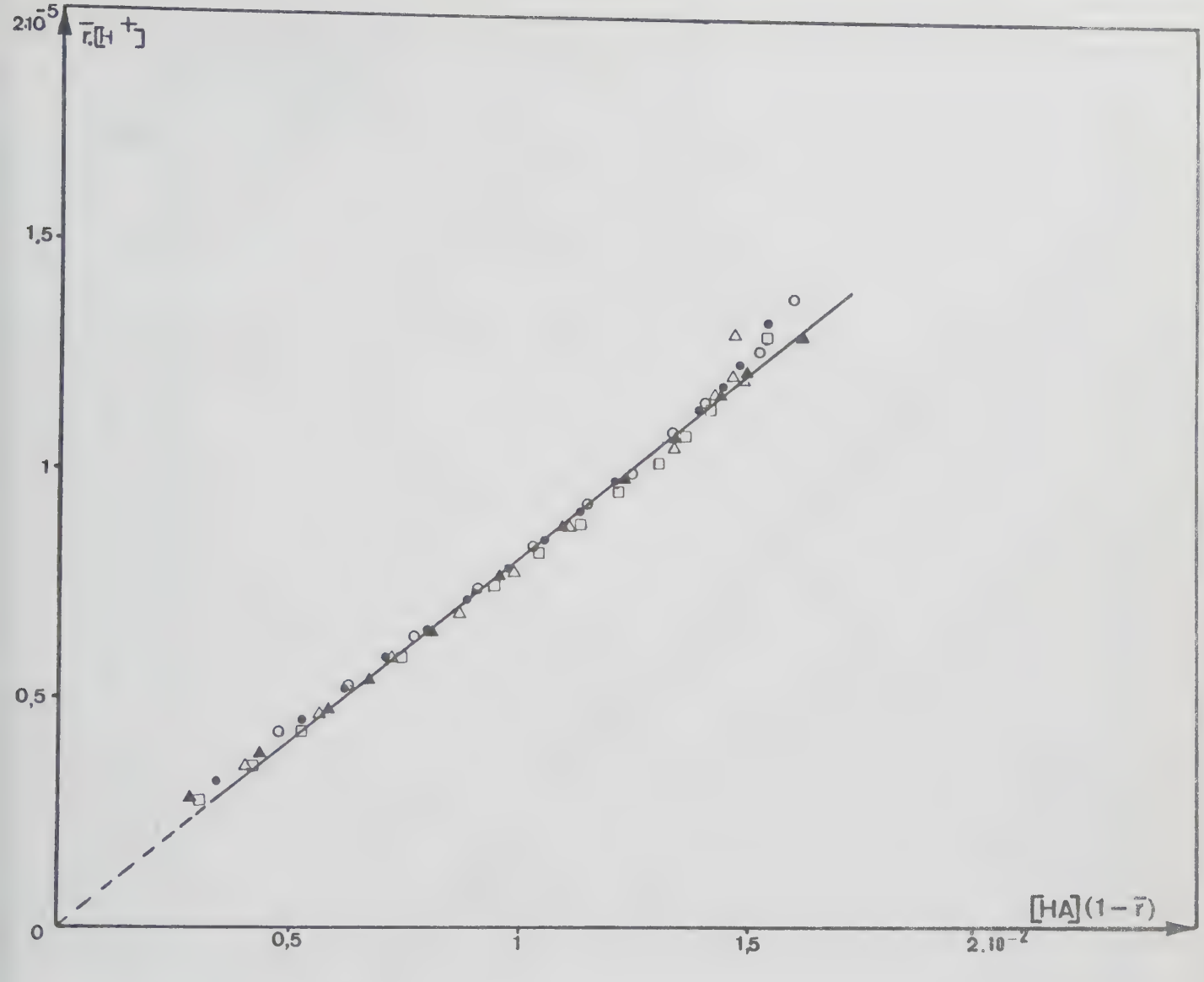


Figure 4-4. Représentation de $\bar{r}.(H^+)$ en fonction de $(HA^-)(1-\bar{r})$
K_1 est la pente de la droite
C_A=0,025.M
C_{Cu} (M) 4.10^{-3} ▲ ▲ ; $5,6.10^{-3}$ ○ ○ ; 8.10^{-3} □ □ ;
$9,6.10^{-3}$ ● ● ; $1,2.10^{-2}$ △ △ .

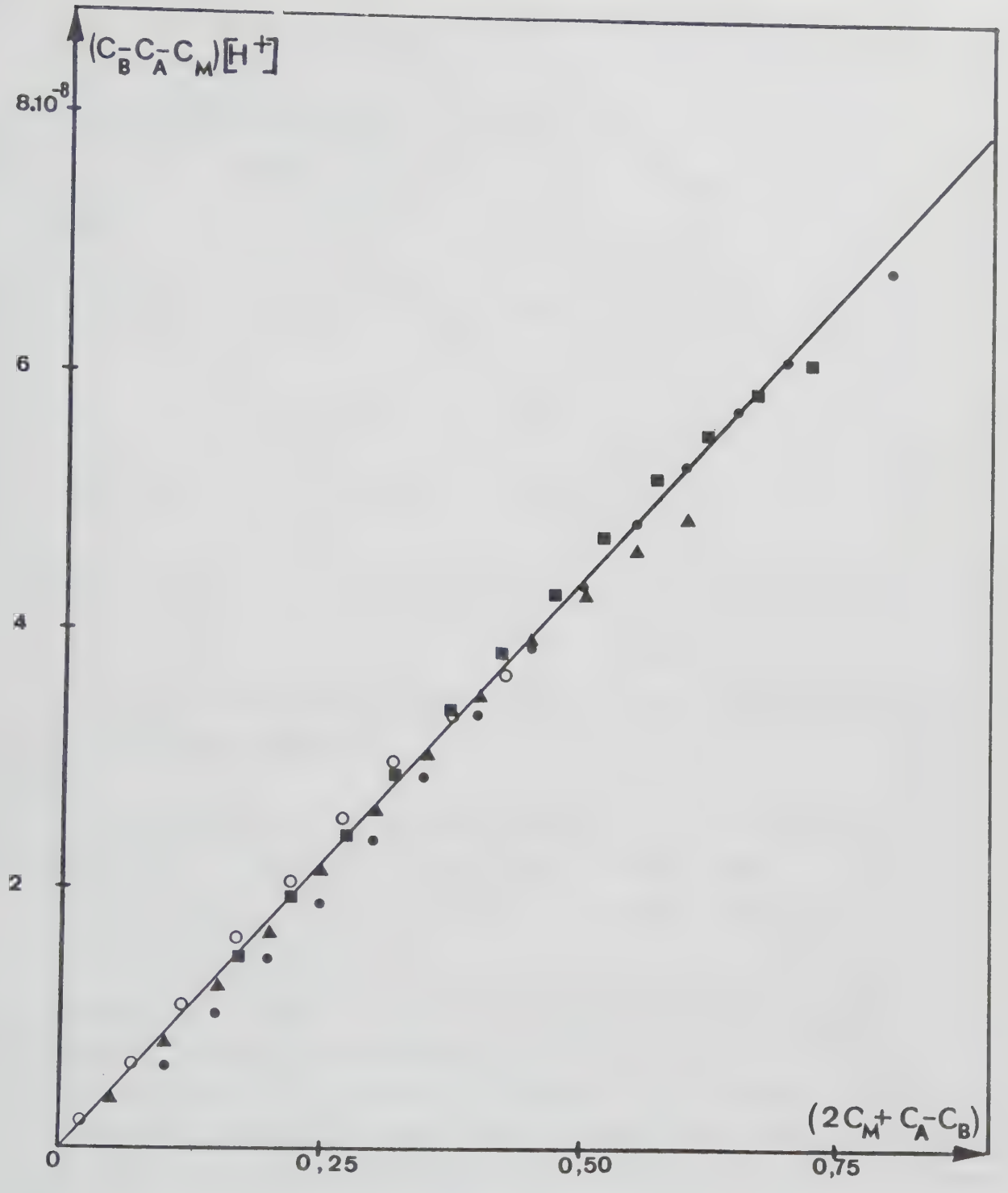


Figure 4-5. Représentation de $(C_B-C_A-C_M).(H^+)$ en fonction de $(2C_M+C_A-C_B).K_2$ est la pente de la droite.

C_A=0,025 M

C_{Cu} (M) $5,6.10^{-3}$ ○ ○ ; 8.10^{-3} ▲ ▲ ;
$9,6.10^{-3}$ ■ ■ ; $1,2.10^{-2}$ ● ●

TABLEAU 4-3

CONSTANTES DE STABILITE DES COMPLEXES TosA-Cu(II)

	Voie graphique	ACREF-3A
pK_2^H	3,39	$\log \beta_{021} = 15,44$
pK_1^H	12,05	$\log \beta_{011} = 12,05$
K_1	$8,1.10^{-4}$	$\log \beta_{101} = 8,96 \pm 0,02$
K_2	$8,8.10^{-8}$	$\log \beta_{1-11} = 1,91 \pm 0,02$

4.4 UTLISATION CONJOINTE DE LA POTENTIOMETRIE ET DE LA SPECTROPHOTOMETRIE

La formation de chélates avec Cu(II) se traduit par l'apparition de bandes d'absorption intenses dans le visible. Les spectres ont été tracés pour un rapport $C_M/C_A = 0,24$ à divers pH (Figure 4-6).

La première espèce (verte) présente une absorption maximum à 740 nm,la seconde (bleue) à 660 nm.Le passage de l'une à l'autre se manifeste par l'apparition d'un point isosbestique à 770 nm,ce qui montre qu'il n'existe ,dans ces conditions opératoires,que deux chélates.Par contre,le passage de Cu(II) au premier chélate ne se traduit pas par l'apparition d'un tel point,au moins jusqu'à 1000 nm.

Le calcul simultané des constantes de stabilité et des coefficients d'extinction moléculaires est difficile en raison de l'incertitude sur les mesures de densité optique. Il nous a paru plus judicieux,connaissant les concentrations de chacune des espèces à partir des données poetntiométriques, de rechercher les valeurs des coefficients d'extinction

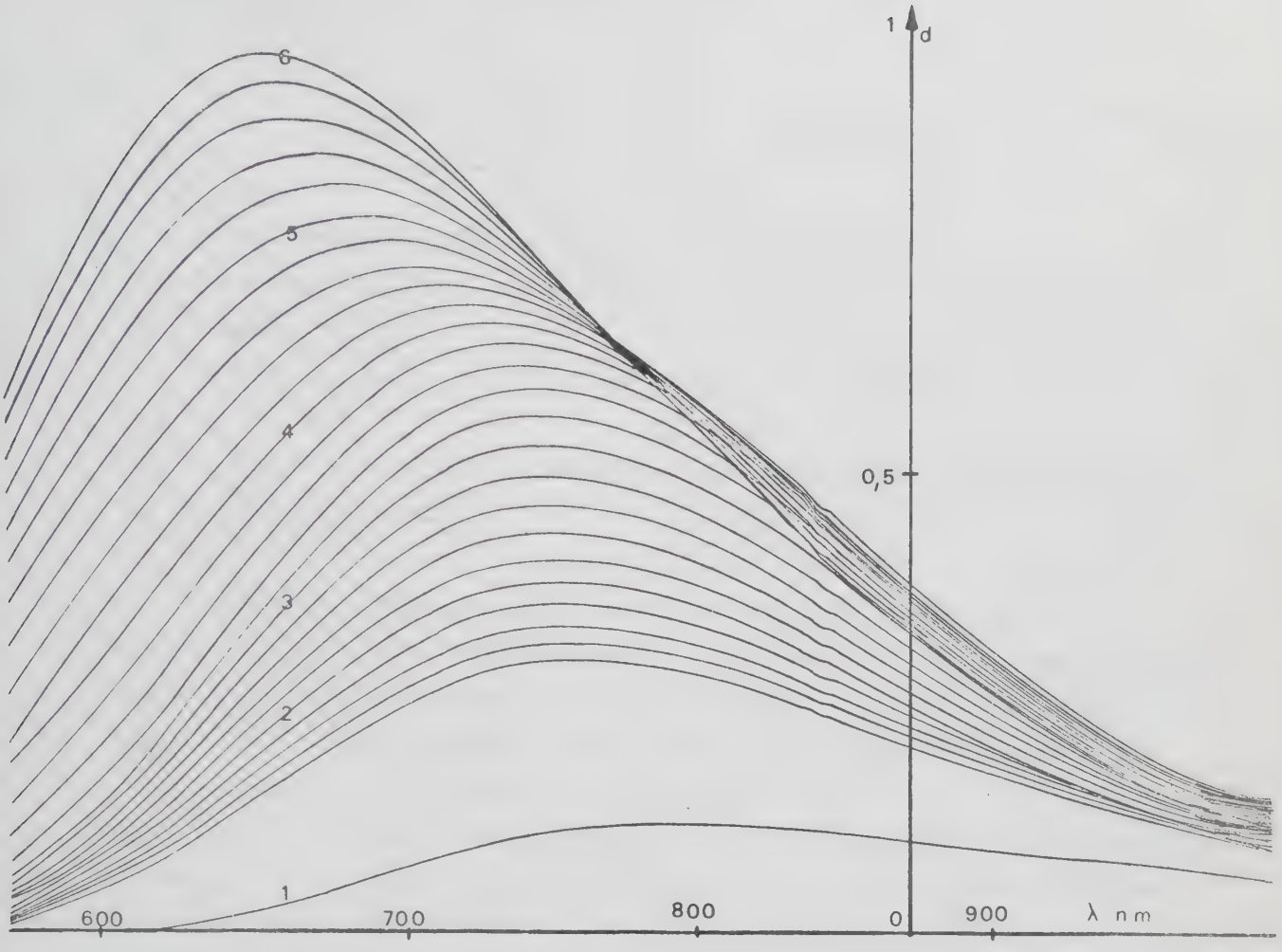


Figure 4-6.Spectres dans le visible des mélanges TosA-Cu(II)

C_A = 0,025 M C_{Cu} = 0,006 M 1 = 2 cm

Spectre	1	2	3	4	5	6
-log h	2,53	4,77	5,37	6,46	7,37	9,31

moléculaire des chélates qui s'adaptent le mieux au système des valeurs des concentrations de chaque espèce lors de la formation des complexes.

Le calcul a eu lieu en deux étapes.A partir des concentrations de chaque espèce déterminées à partir des données potentiométriques, nous avons recherché graphiquement les coefficients d'extinction

moléculaires en supposant que les chélates se formaient successivement,ce qui simplifie les calculs.Nous avons ainsi trouvé

$\varepsilon_{CuA} = 36,6$ $\varepsilon_{CuH_{-1}A} = 78,0$ (660 nm)

La comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe recalculée à partir de ces valeurs est satisfaisante (Figure 4-7).

Les calculs sont détaillés dans l'Appendice 4-2.

4.5 UTILISATION CONJOINTE DE LA POTENTIOMETRIE ET DE LA POLARIMETRIE

Les courbes de Dispersion rotatoire optique du coordinat qui est optiquement actif sont rendues complexes dans le visible par suite de l'apparition d'effets Cotton supplémentaires induits par le Carbone asymétrique sur les transitions d-d du Cuivre.

Le traitement des données polarimètriques est identique à celui de la spectrophotométrie.La longueur d'onde choisie est 436 nm,correspondant à un minimum d'absorption des solutions et située loin des effets Cotton du coordinat dans l'ultraviolet.

Le détail des calculs est donné dans l'Appendice 4-3. Nous avons recherché successivement les pouvoirs rotatoires moléculaires des espèces H_2A,HA^-,puis CuA et $CuH_{-1}A$.Nous avons ainsi trouvé

$|\phi|_{H_2A} = -252$ $|\phi|_{HA^-} = -247$

$|\phi|_{CuA} = +670$ $|\phi|_{CuH_{-1}A} = -2070$

(436 nm)

Il est intéressant de remarquer la très grande différence entre les pouvoirs rotatoires moléculaires des deux complexes et leurs valeurs absolues élevées.On observe une cassure très nette en fin de formation du premier chélate,ce qui pourrait

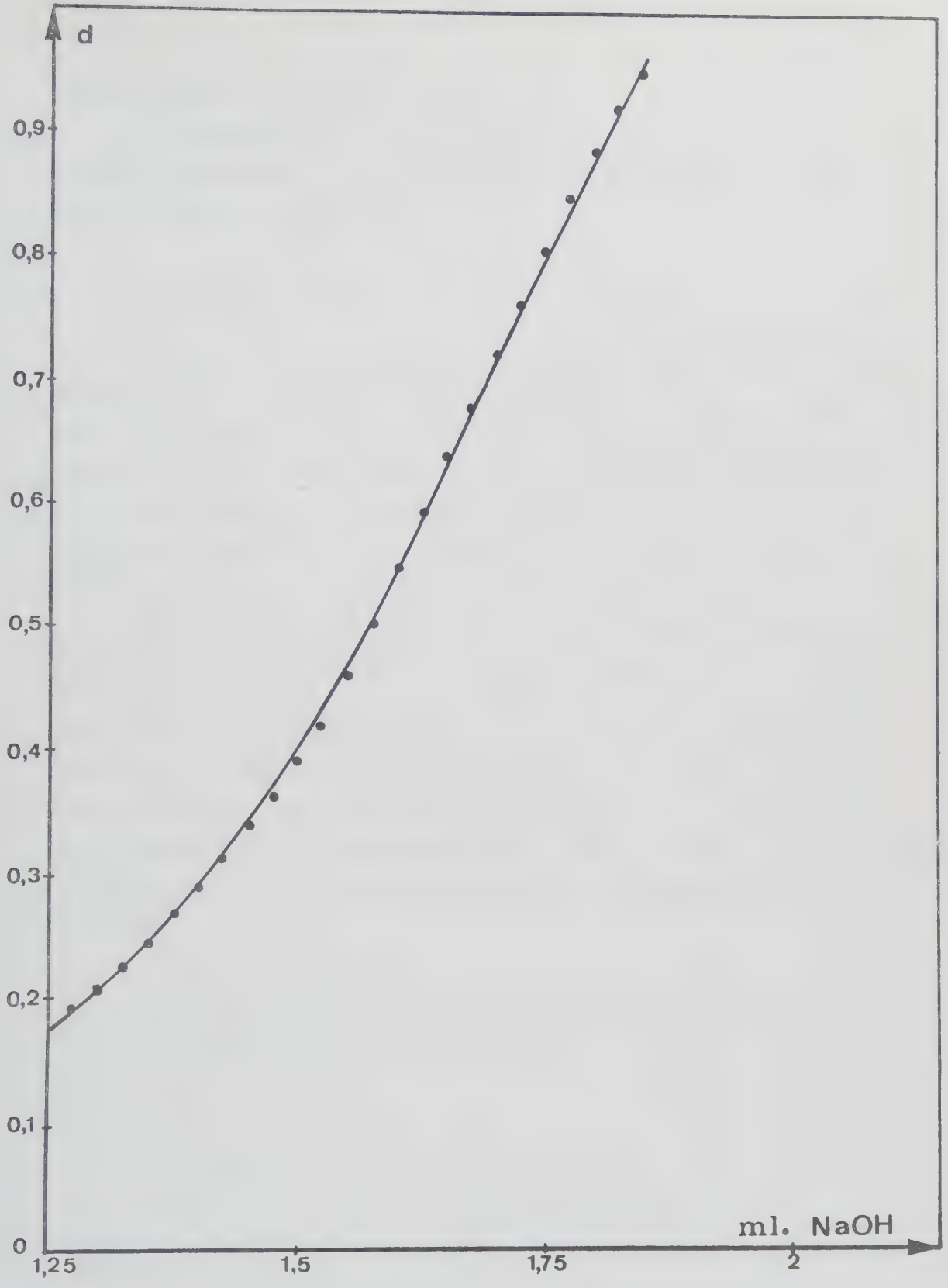


Figure 4-7. Absorbance des solutions de TosA-Cu(II) à 660 nm

C_A=0,025 M C_{Cu}=0,006 M l = 2cm

● points expérimentaux. Courbe recalculée en trait plein

être utilisé à des fins analytiques.

La comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe recalculée à partir de ces valeurs est satisfaisante (Figure 4-8).

4.6 CONCLUSIONS

La fonction sulfonamide α-carboxylique présente des propriétés de chélation différentes des α-amino-acides dont elle dérive.L'hydrogène lié à l'azote,qui est peu acide (pK : 12) est libéré par les ions Cu(II) entre pH 4 et 6 pour former un chélate,qui se transforme en complexe mixte entre pH 6 et 9 par fixation supplémentaire d'un ion (OH^-).

Nous avons pu calculer par potentiométrie seule,ou associée à d'autres techniques analytiques telles que la spectrophotométrie et la polarimétrie,les constantes de stabilité et les paramètres optiques des chélates.La non chélation lorsque l'atome d'azote est N-méthylé ou bien lorsque la fonction -NH est en β démontrent la spécificité du groupe.Avec d'autres ions métalliques voisins de Cu(II),la précipitation des hydroxydes masque la formation des chélates.

A partir de ces résultats,nous pourrons discuter plus facilement du système PLL-Cu(II).

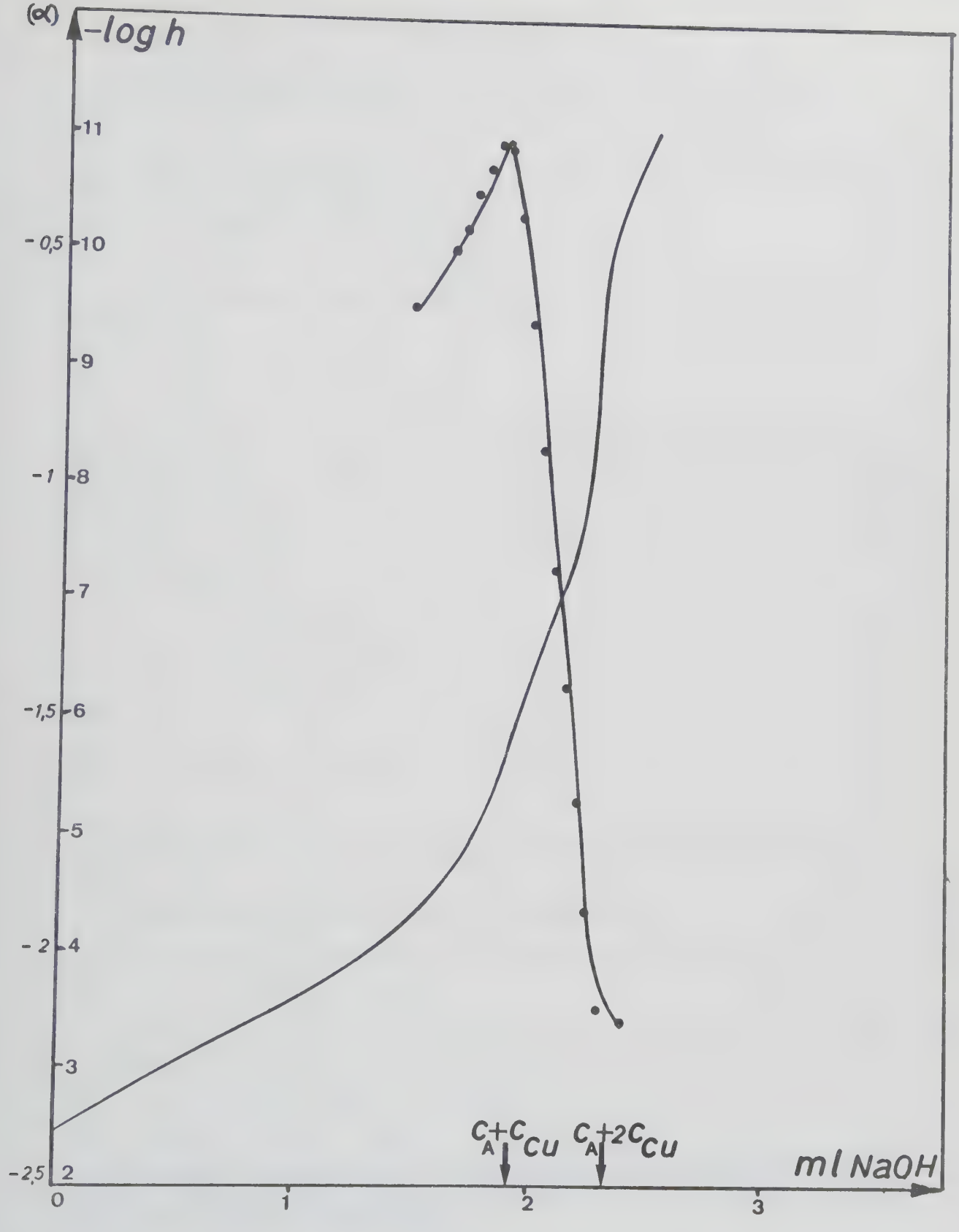


Figure 4-8. Pouvoir rotatoire (degrés) des mélanges TosA-Cu(II)
C_A=0,0312 M C_{Cu}=0,0075 M l = 1 dm
● points expérimentaux. Courbe recalculée en trait plein
Nous avons figuré à titre de comparaison la courbe de neutralisation.

APPENDICE 4-1

CALCUL POTENTIOMETRIQUE DES CONSTANTES DE COMPLEXION

On admettra,compte tenu des résultats expérimentaux,que les réactions de complexion sont:

(1) $Cu^{2+} + HA^{-} \rightleftarrows CuA + H^{+}$

(2) $CuA \rightleftarrows CuH_{-1}A + H^{+}$

Par ailleurs,les réactions de dissociation du coordinat s'écrivent

(3) $H_2A \rightleftarrows HA^{-} + H^{+}$

(4) $HA^{-} \rightleftarrows A^{2-} + H^{+}$

Les formes H_2A,HA^{-} et A^{2-} correspondent respectivement à la forme acide,à la forme carboxylate et à la forme sulfonamide ionisée.Toutefois,nous ne ferons pas intervenir cette dernière dans le calcul:la complexion apparaît entre pH 4 et 10,alors que le pK de la fonction sulfonamide est de 12.La concentration des espèces A^{2-} est donc toujours négligeable dans les conditions expérimentales.

On définit K_1,K_2 et K_2^H par

(5) $$K_1 = \frac{(CuA)(H^+)}{(Cu^{2+})(HA^-)}$$

(6) $$K_2 = \frac{(CuH_{-1}A)(H^+)}{(CuA)}$$

(7) $$K_2^H = \frac{(HA^-)(H^+)}{(H_2A)}$$

Comme les deux complexes se forment successivement,nous traiterons les calculs séparément.

1-Calcul de formation du chélate CuA

La fonction de formation de Bjerrum s'écrit:

(8) $$\bar{r} = \frac{(CuA)}{(Cu^{2+})+(CuA)}$$

Soient C_A et C_M les concentrations totales en coordinat et en Cuivre

(9) $C_A = (H_2A) + (HA^-) + (CuA)$

(10) $C_M = (Cu^{2+}) + (CuA)$

Le but du calcul est de déterminer la concentration (HA^-) restant libre,la fonction de formation r et enfin la constante K_1 par une méthode graphique.

1-1 Calcul de (HA^-)

Exprimons l'électroneutralité de la solution

-espèces cationiques: H^+, Cu^{2+}, Na^+ (provenant uniquement de la soude ajoutée pour la neutralisation, car il n'est pas nécessaire de tenir compte du sel de fond)

-espèces neutres: H_2A, CuA

-espèces anioniques: HA^-, OH^-, ClO_4^- provenant du $Cu(ClO_4)_2$ initial

On peut donc écrire:

(11) $(H^+) + 2(Cu^{2+}) + (Na^+) - (HA^-) - (OH^-) - (ClO_4^-) = 0$

Les équations (9) et(10) deviennent

(12) $(CuA) = C_A - (H_2A) - (HA^-)$

(13) $(CuA) = C_M - (Cu^{2+})$

En égalant (12) et (13) on arrive à

(14) $C_A - (H_2A) - (HA^-) = C_M - (Cu^{2+})$

(15) $(Cu^{2+}) = C_M - C_A + (H_2A) + (HA^-)$

(16) $2(Cu^{2+}) = 2C_M - 2C_A + 2(H_2A) + 2(HA^-)$

On reporte (16) dans (11)

(17) $(H^+) + 2C_M - 2C_A + 2(H_2A) + 2(HA^-) + (Na^+) - (HA^-) - (OH^-) - (ClO_4^-) = 0$

On a évidemment $2C_M = (ClO_4^-)$

Par ailleurs, (OH^-) est négligeable devant (HA^-)

(18) $(H^+) - 2C_A + 2(H_2A) + (HA^-) + (Na^+) = 0$

(19) D'après (7) $(H_2A) = \dfrac{(HA^-)(H^+)}{K_2^H}$

On reporte dans (18)

(20) $(H^+) - 2C_A + (HA^-)\{\dfrac{2(H^+)}{K_2^H} + 1\} + (Na^+) = 0$

(21) $(HA^-) = \dfrac{2C_A - (H^+) - (Na^+)}{1 + \dfrac{2(H^+)}{K_2^H}}$

Dans l'équation (21), C_A et (Na^+) sont connus par construction, on détermine K_2^H par des expériences préliminaires.

Enfin (H^+) est mesuré expérimentalement.

Il suffit donc de suivre la courbe de neutralisation pour connaitre en chaque point (HA^-)

1.2 Calcul de $\bar{r}$

En comparant les équations (8) et (12) on obtient

(22) $\bar{r} = \dfrac{C_A - (H_2A) - (HA^-)}{C_M}$

En tenant compte de (19)

TABLEAU 4-4

Détermination potentiométrique de K_1 $C_A = 2{,}5.10^{-2}M$ $C_M = 8.10^{-3}M$

100 ml de mélange dans $NaClO_4$ 1M neutralisés par NaOH 2M $pK_2^H = 3{,}39$

ml NaOH	pH	(HA^-)	$\bar{r}$	$(1-\bar{r})$	$\bar{r}.(H^+)$	$(HA^-).(1-\bar{r})$
0	2,53					
0,80	3,59	$1{,}49.10^{-2}$	0,07	0,93	$1{,}96.10^{-5}$	$1{,}37.10^{-2}$
0,85	3,65	1,57	0,08	0,92	1,89	1,43
0,90	3,72	1,64	0,09	0,91	1,82	1,48
0,95	3,80	1,72	0,11	0,89	1,72	1,53
1,00	3,87	1,79	0,12	0,88	1,62	1,57
1,05	3,96	1,86	0,14	0,86	1,55	1,59
1,10	4,05	1,92	0,16	0,84	1,46	1,60
1,15	4,14	1,97	0,19	0,81	1,38	1,59
1,20	4,25	2,01	0,23	0,77	1,29	1,54
1,25	4,36	2,04	0,27	0,73	1,15	1,48
1,275	4,42	2,04	0,30	0,70	1,14	1,42
1,30	4,48	2,04	0,33	0,67	1,08	1,35
1,325	4,55	2,03	0,36	0,64	1,02	1,29
1,35	4,62	2,03	0,40	0,60	$9{,}59.10^{-6}$	1,21
1,375	4,69	2,01	0,44	0,56	8,87	1,13
1,40	4,76	2,00	0,48	0,52	8,20	1,03
1,425	4,84	1,98	0,52	0,48	7,46	$9{,}38.10^{-3}$
1,45	4,93	1,95	0,57	0,43	6,70	8,37
1,475	5,06	1,92	0,62	0,38	5,92	7,33
1,50	5,11	1,89	0,67	0,33	5,11	6,26
1,525	5,22	1,86	0,72	0,28	4,33	5,18
1,55	5,34	1,82	0,77	0,23	3,54	4,09
1,575	5,47	1,79	0,83	0,17	2,78	3,02
1,60	5,62	1,75	0,88	0,12	2,09	1,96
1,625	5,80	1,70	0,94	0,06	1,48	0,92
1,65	5,99					

On peut écrire

(31) $C_M = (CuA) + (CuH_{-1}A)$

(32) $(CuA) = C_M - (CuH_{-1}A)$

L'électroneutralité devient

(33) $(Na^+) = (ClO_4^-) + (CuH_{-1}A) + (HA^-)$

Par ailleurs,

(34) $C_A = (HA^-) + (CuA) + (CuH_{-1}A)$

(35) $(HA^-) = C_A - C_M$

Par ailleurs, $(ClO_4^-) = 2C_M$

Donc, d'après (33)

(36) $(Na^+) = 2C_M + (CuH_{-1}A) + C_A - C_M$

(37) $(CuH_{-1}A) = (Na^+) - C_A - C_M$

D'après (31)

$C_M = (CuA) + (Na^+) - C_A - C_M$

(38) $(CuA) = 2C_M + C_A - (Na^+)$

En reportant dans l'équation (6), on obtient

(39) $$K_2 = \frac{\{(Na^+) - C_A - C_M\}(H^+)}{2C_M + C_A - (Na^+)}$$

(40) $$\{(Na^+) - C_A - C_M\}(H^+) = K_2\{2C_M + C_A - (Na^+)\}$$

En portant le premier terme de l'équation (40) en fonction du second, on doit avoir une droite passant par l'origine et de pente K_2. C'est ce qui a été réalisé figure 4-5. Nous donnons un exemple numérique Tableau 4-5

TABLEAU 4-5

Détermination potentiométrique de K_2 $C_A = 2{,}5.10^{-2}M$ $C_M = 8.10^{-3}M$

100 ml de mélange dans $NaClO_4$ 1M neutralisés par NaOH 2M $pK_2^H = 3{,}39$

ml NaOH	pH	$\{(Na^+) - C_A - C_M\}(H^+)$	$\{2C_M + C_A - (Na^+)\}$
1,675	6,17	$3{,}31.10^{-8}$	0,75
1,70	6,34	4,54	0,70
1,725	6,48	4,89	0,65
1,75	6,61	4,90	0,60
1,775	6,73	4,65	0,55
1,80	6,84	4,32	0,50
1,825	6,94	3,92	0,45
1,85	7,05	3,52	0,40
1,875	7,16	3,06	0,35
1,90	7,28	2,61	0,30
1,925	7,40	2,15	0,25
1,95	7,55	1,68	0,20
1,975	7,71	1,23	0,15
2,00	7,93	0,80	0,10
2,025	8,28	0,38	0,05

APPENDICE 4-2

DETERMINATION SPECTROPHOTOMETRIQUE DES CONSTANTES DE COMPLEXION

Afin de faciliter les calculs, nous admettrons que les deux chélates se forment successivement et nous traiterons les calculs séparément.

1-Calcul de ε_{CuA}

Soit $\bar{\varepsilon}$ le coefficient d'extinction moléculaire moyen de la solution défini par

(1) $$\bar{\varepsilon} = \frac{d}{l.C_M}$$

(2) $$C_M = (Cu^{2+}) + (CuA)$$

(3) $$K_1 = \frac{(CuA)(H^+)}{(Cu^{2+})(HA^-)}$$

En combinant (2) et (3)

(4) $$C_M = (CuA)\{1 + \frac{(Cu^{2+})}{(CuA)}\}$$

(5) $$C_M = (CuA)\{1 + \frac{(H^+)}{K_1.(HA^-)}\}$$

D'après (1)

(6) $$\bar{\varepsilon}.C_M = \varepsilon_{Cu^{2+}}.(Cu^{2+}) + \varepsilon_{CuA}.(CuA)$$

Le but du calcul est de déterminer ε_{CuA}

(7) $$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{Cu^{2+}}.(Cu^{2+}) + \varepsilon_{CuA}.(CuA)}{C_M}$$

(8) $$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{Cu^{2+}}.(Cu^{2+}) + \varepsilon_{CuA}.(CuA)}{(Cu^{2+}) + (CuA)}$$

(9) $$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{Cu^{2+}} + \varepsilon_{CuA}.\frac{(CuA)}{(Cu^{2+})}}{1 + \frac{(CuA)}{(Cu^{2+})}}$$

D'après (3)

$$(10)\quad \frac{K_1.(HA^-)}{(H^+)} = \frac{(CuA)}{(Cu^{2+})}$$

$$(11)\quad \bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{Cu^{2+}} + \varepsilon_{CuA}.\frac{K_1(HA^-)}{(H^+)}}{1 + \frac{K_1.(HA^-)}{(H^+)}}$$

Nous avons montré dans l'Appendice 4-1 (équation (30)) que

$$(12)\quad \frac{K_1.(HA^-)}{(H^+)} = \frac{\bar{r}}{(1 - \bar{r})} = Z$$

Donc

$$(13)\quad \bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{Cu^{2+}} + \varepsilon_{CuA}.Z}{1 + Z}$$

$$(14)\quad \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{Cu^{2+}} = \frac{\varepsilon_{Cu^{2+}} + \varepsilon_{CuA}.Z}{1 + Z} - \varepsilon_{Cu^{2+}}$$

$$(15)\quad \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{Cu^{2+}} = \frac{\varepsilon_{Cu^{2+}} + \varepsilon_{CuA}.Z - \varepsilon_{Cu^{2+}} - \varepsilon_{Cu^{2+}}.Z}{1 + Z}$$

$$(16)\quad \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{Cu^{2+}} = \frac{Z.(\varepsilon_{CuA} - \varepsilon_{Cu^{2+}})}{1 + Z}$$

$$(17)\quad (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{Cu^{2+}})(1 + Z) = Z.(\varepsilon_{CuA} - \varepsilon_{Cu^{2+}})$$

Dans cette équation, $\varepsilon_{Cu^{2+}}$ est connu, Z est calculé d'après les résultats potentiométriques, $\bar{\varepsilon}$ est mesuré par spectrophotométrie.

En portant le premier terme ($\equiv Y$) en fonction de Z on aura une droite passant par l'origine et de pente $(\varepsilon_{CuA} - \varepsilon_{Cu^{2+}})$. Les résultats sont indiqués Tableau 4-6 et Figure 4-9

TABLEAU 4-6

Détermination spectrophotométrique de ε_{CuA} $C_A = 2{,}53.10^{-2}$ M $C_M = 8.10^{-3}$ M

50 ml de mélange dans $NaClO_4$ 1M neutralisés par NaOH 1M $pK_2^H = 3{,}39$ l = 2cm

λ = 660 nm

ml NaOH	pH	(HA^-)	$\bar{r}$	Z	1+Z	$\bar{d}^x$	$Y = (1+Z)(\bar{d}-d_{Cu^{2+}})$
0	2,52					0,068	0
1,25	4,38	$2{,}06.10^{-2}$	0,26	0,35	1,35	0,210	0,19
1,275	4,39	2,07	0,28	0,39	1,39	0,222	0,214
1,30	4,45	2,07	0,31	0,45	1,45	0,238	0,246
1,35	4,58	2,06	0,38	0,61	1,61	0,270	0,325
1,375	4,65	2,05	0,41	0,69	1,69	0,290	0,375
1,40	4,73	2,04	0,45	0,82	1,82	0,308	0,436
1,425	4,80	2,02	0,50	1,00	2,00	0,330	0,524
1,45	4,88	2,00	0,54	1,17	2,17	0,351	0,614
1,475	4,96	1,97	0,59	1,44	2,44	0,372	0,741
1,50	5,06	1,94	0,64	1,77	2,77	0,399	0,916
1,525	5,15	1,91	0,69	2,22	3,22	0,422	1,139
1,55	5,27	1,88	0,74	2,84	3,84	0,450	1,466
1,575	5,39	1,84	0,79	3,76	4,76	0,476	1,942
1,60	5,53	1,80	0,85	5,66	6,66	0,505	2,910
1,625	5,69	1,76	0,91	10,1	11,1	0,538	5,21
1,65	5,88	1,72	0,96	24,0	25,0	0,572	12,9

x $(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{Cu^{2+}})$ et $(\varepsilon_{CuA} - \varepsilon_{Cu^{2+}})$ sont proportionnels aux densités optiques

Il est plus commode de les remplacer par les termes en d. Dans ces conditions on remplace $\bar{\varepsilon}$ par $\bar{d}$, $\varepsilon_{Cu^{2+}}$ par $d_{Cu^{2+}}$ (0,068). L'extrapolation donne $(d_{CuA} - d_{Cu^{2+}})$

On en tire d_{CuA} puis ε_{CuA}

On trouve $d_{CuA} - d_{Cu^{2+}} = 0,520$

donc $d_{CuA} = 0,588$

$$\varepsilon_{CuA} = \frac{0,588}{2.8.10^{-3}} = 36,6$$

$$\varepsilon_{CuA} = 36,6 \text{ (660 nm)}$$

2 -Calcul de $\varepsilon_{CuH_{-1}A}$

On écrit,en supposant que tous les ions Cu^{2+} ont disparu

(18) $$\bar{\varepsilon}.C_M = \varepsilon_{CuA}.(CuA) + \varepsilon_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)$$

(19) $$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{CuA}.(CuA) + \varepsilon_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)}{C_M}$$

(20) $$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{CuA}.(CuA) + \varepsilon_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)}{(CuA) + (CuH_{-1}A)}$$

(21) $$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{CuA} + \varepsilon_{CuH_{-1}A}.\frac{(CuH_{-1}A)}{(CuA)}}{1 + \frac{(CuH_{-1}A)}{(CuA)}}$$

D'après les équations (37) et (38) (Appendice 4-1)

(22) $$\frac{(CuH_{-1}A)}{(CuA)} = \frac{(Na^+) - C_A - C_M}{2C_M + C_A - (Na^+)} = Z'$$

(23) $$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_{CuA} + \varepsilon_{CuH_{-1}A}.Z'}{1 + Z'}$$

(24) $$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{CuA} = \frac{\varepsilon_{CuA} + \varepsilon_{CuH_{-1}A}.Z'}{1 + Z'} - \varepsilon_{CuA}$$

$$(25)\quad \bar{\varepsilon} - \varepsilon_{CuA} = \frac{\varepsilon_{CuA} + \varepsilon_{CuH_{-1}A}.Z' - \varepsilon_{CuA} - \varepsilon_{CuA}.Z'}{1 + Z'}$$

$$(26)\quad (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{CuA})(1+Z') = Z'(\varepsilon_{CuH_{-1}A} - \varepsilon_{CuA})$$

Dans cette équation, ε_{CuA} est connu. On calcule Z' pour chaque $\bar{\varepsilon}$ et en portant le premier terme ($\equiv Y'$) en fonction de Z' on aura une droite de pente $(\varepsilon_{CuH_{-1}A} - \varepsilon_{CuA})$ et passant par l'origine

Les résultats sont indiqués Tableau 4-7 et Figure 4-10

On trouve $d_{CuH_{-1}A} - d_{CuA} = 0,66$

Donc $d_{CuH_{-1}A} = 1,245$

$$\varepsilon_{CuH_{-1}A} = \frac{1,245}{2.8.10^{-3}} = 78,0$$

$$\varepsilon_{CuH_{-1}A} = 78,0 \text{ (660 nm)}$$

TABLEAU 4-7

Détermination spectrophotométrique de $\varepsilon_{CuH_{-1}A}$ $C_A = 2{,}53.10^{-2}M$ $C_M = 8.10^{-3}M$

50 ml de mélange dans $NaClO_4$ 1M neutralisés par NaOH 1M $pK_2^H = 3{,}39$ l = 2 cm

λ = 660 nm

ml NaOH	pH	Z'	1 + Z'	$\bar{d}^x$	$Y' = (\bar{d} - d_{CuA})(1+Z')$
1,675	6,06	0,025	1,025	0,610	0,025
1,70	6,24	0,095	1,095	0,654	0,075
1,725	6,39	0,176	1,176	0,696	0,130
1,75	6,53	0,269	1,269	0,740	0,196
1,775	6,65	0,379	1,379	0,780	0,268
1,80	6,76	0,509	1,509	0,822	0,357
1,825	6,87	0,666	1,666	0,860	0,458
1,85	6,98	0,860	1,860	0,901	0,587
1,875	7,08	1,105	2,105	0,940	0,747
1,90	7,19	1,424	2,424	0,980	0,957
1,925	7,31	1,857	2,857	1,018	1,237
1,95	7,44	2,478	3,478	1,054	1,631
1,975	7,59	3,444	4,444	1,091	2,248
2,00	7,77	5,153	6,153	1,128	3,341
2,025	8,02	9,000	10,000	1,164	5,79
2,05	8,44	25,6	26,6	1,198	16,30
2,075	9,47			1,218	
2,10	10,05			1,218	

$x(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{CuA})$ et $(\varepsilon_{CuH_{-1}A} - \varepsilon_{CuA})$ sont proportionnels aux densités optiques

Il est plus commode de les remplacer par les termes en d. Dans ces conditions on remplace $\bar{\varepsilon}$ par $\bar{d}$, ε_{CuA} par d_{CuA} (0,585). L'extrapolation donne $(d_{CuH_{-1}A} - d_{CuA})$ On en tire $d_{CuH_{-1}A}$ puis $\varepsilon_{CuH_{-1}A}$

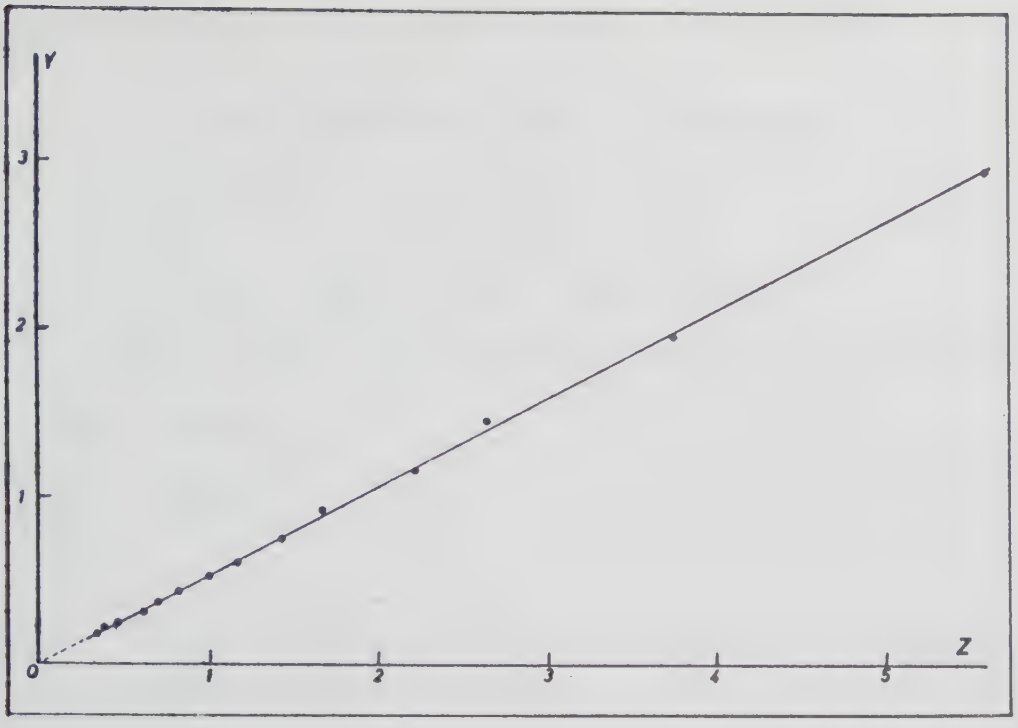


Figure 4-9. Représentation de $(\bar{d} - d_{Cu^{2+}})(1+Z)$ en fonction de Z (équation 17)

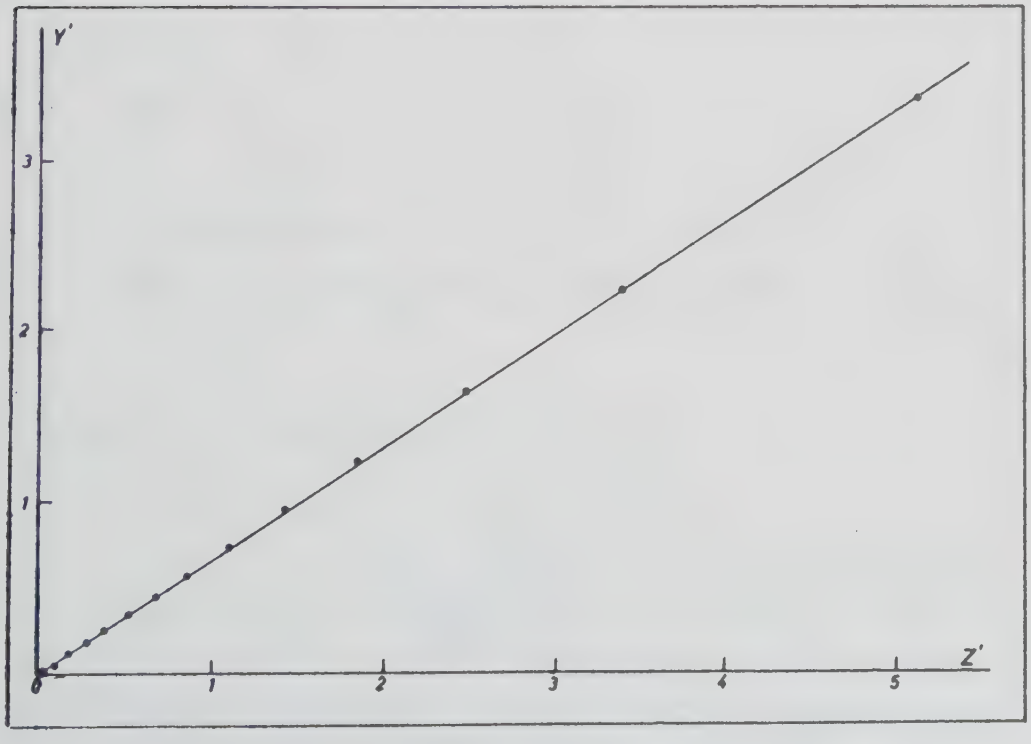


Figure 4-10. Représentation de $(\bar{d} - d_{CuA})(1+Z')$ en fonction de Z' (équation 26)

APPENDICE 4- 3

CALCUL POLARIMETRIQUE DE COMPLEXION

Soit α le pouvoir rotatoire lu

(1) $\alpha = \alpha_{H_2A} + \alpha_{HA^-} + \alpha_{CuA} + \alpha_{CuH_{-1}A}$

où α_i représente le pouvoir rotatoire provenant de l'espèce i.

Par définition

(2) $\alpha_i = \dfrac{|\Phi|_i . C_i . l}{10}$ où

- $|\Phi|_i$ est le pouvoir rotatoire spécifique moléculaire de l'espèce i,
- C_i sa concentration en mole/l
- l le trajet optique (dm)
- le facteur 10 sert à maintenir homogène la formule avec celle du pouvoir rotatoire spécifique où les concentrations sont exprimées en g/100 ml

On a donc:

(3) $\alpha = -\dfrac{l}{10}\{|\Phi|_{H_2A}.(H_2A) + |\Phi|_{HA^-}.(HA^-) + |\Phi|_{CuA}.(CuA) + |\Phi|_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)$

Appelons $|\bar{\Phi}|$ la quantité

(4) $|\bar{\Phi}| = \dfrac{\alpha . 10}{C_M . l}$

En reportant dans (3) on a

(5) $|\bar{\Phi}| = -\dfrac{l}{C_M}\{|\Phi|_{H_2A}.(H_2A) + |\Phi|_{HA^-}.(HA^-) + |\Phi|_{CuA}.(CuA) + |\Phi|_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)\}$

Soit X la quantité

(6) $X = |\Phi|_{H_2A}.(H_2A) + |\Phi|_{HA^-}.(HA^-)$

(7) $|\bar{\Phi}| = -\dfrac{X}{C_M} + \dfrac{|\Phi|_{CuA}.(CuA)}{C_M} + \dfrac{|\Phi|_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)}{C_M}$

(8) $|\bar{\Phi}| . C_M = X + |\Phi|_{CuA}.(CuA) + |\Phi|_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)$

$$(9) \quad |\Phi|_{CuA}.(CuA) = |\bar{\Phi}|.C_M - X - |\Phi|_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)$$

$$(10) \quad |\Phi|_{CuA} = \frac{|\bar{\Phi}|.C_M - X - |\Phi|_{CuH_{-1}A}.(CuH_{-1}A)}{(CuA)}$$

Nous utiliserons cette formule pour rechercher $|\Phi|_{CuA}$ à partir des hypothèses suivantes:
-on détermine $|\Phi|_{CuH_{-1}A}$ par calcul en fin de neutralisation,
-on calcule (H_2A) et (HA^-) à partir des données potentiométriques,
-on détermine indépendamment $|\Phi|_{H_2A}$, $|\Phi|_{HA^-}$ en l'absence de Cuivre

On recherche alors $|\Phi|_{CuA}$ à partir des données polarimétriques.

1-Recherche de $|\Phi|_{CuH_{-1}A}$

D'après les hypothèses que nous avons faites, en fin de neutralisation on est en présence des seules espèces HA^- et $CuH_{-1}A$.

Pour $C_A = 3{,}12.10^{-2}$M et $C_M = 7{,}5.10^{-3}$M

$\alpha = -2{,}135$ pour l = 1 dm

Nous avons déterminé par ailleurs que

$|\Phi|_{H_2A} = -252$ $\qquad$ $|\Phi|_{HA^-} = -247$ (436 nm)

Donc $\alpha = \alpha_{HA^-} + \alpha_{CuH_{-1}A}$

En première approximation, $(HA^-) = C_A - C_M$ et $(CuH_{-1}A) = C_M$

$$-2{,}135 = \frac{-247.2{,}37.10^{-2}}{10} + |\Phi|_{CuH_{-1}A}.7{,}5.10^{-3}$$

$$|\Phi|_{CuH_{-1}A} = -2070 \quad (436 \text{ nm})$$

2-Recherche de $|\Phi|_{CuA}$

A partir de cette valeur de $|\Phi|_{CuH_{-1}A}$, nous allons rechercher si en utilisant l'équation (10) on obtient une valeur de $|\Phi|_{CuA}$ convenable et constante.

On calcule (HA^-), (CuA) et $(CuH_{-1}A)$ à partir des données potentiométriques. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4-8

On trouve $|\Phi|_{CuA} = +670$ (436 nm)

TABLEAU 4- 8

Détermination polarimétrique de $|\Phi|_{CuA}$

100 ml de mélange dans $NaClO_4$ 1M neutralisés par NaOH 2M $pK_2^H = 3,39$ $|\Phi|_{CuH_{-1}A} = -2070$

$\lambda = 436$ nm $\quad l = 1$ dm

ml NaOH	pH	α	X	(CuA)	$(CuH_{-1}A)$	$\|\Phi\|_{CuA}$
1,55	4,38	-,584	-7,084	$2,20.10^{-3}$	$4,52.10^{-6}$	+569
1,60	4,49	-,538	-6,973	2,62	8,88	+615
1,65	4,61	-,490	-6,843	3,11	$1,22.10^{-5}$	+632
1,70	4,75	-,434	-6,703	3,67	1,76	+653
1,725	4,82	-,404	-6,616	3,98	2,58	+660
1,75	4,90	-,370	-6,530	4,31	3,30	+672
1,775	4,99	-,341	-6,445	4,64	4,41	+673
1,80	5,10	-,312	-6,346	5,01	5,88	+668
1,825	5,21	-,288	-6,250	5,36	8,25	+660
1,85	5,34	-,264	-6,152	5,72	$1,18.10^{-4}$	+656
1,875	5,50	-,261	-6,057	6,03	1,81	+633
1,90	5,68	-,276	-5,965	6,28	2,89	
1,925	5,88	-,323	-5,895	6,38	4,56	
1,95	6,08	-,412	-5,848	6,31	7,18	

(4-1) B.KIRSON et I.BARSILY,*Bull.Soc.Chim.*,1336(1957)

(4-2) J.PASTOR,*Bull.Soc.Pharm.Marseille*,14,245(1965)

(4-3) J.BJERRUM,*"Metal Ammine Formation in aqueous solution"*, P.Haase and Sons Ed.,Copenhague,1957

(4-4) K.B.YATSIMIRSKII et V.P.VASIL'EV,*"Instability constants of complex compounds"*,Pergamon Press,Oxford,1960

(4-5) A.ALBERT,*Biochem.J.*,47,531(1950)

(4-6) C.B.MONK, *Trans.Farad.Soc.*,47,285(1951)

(4-7) N.GHOSH et M.MAJUMBER,*J.Indian Chem.Soc.*,44,559(1967)

(4-8) N.GHOSH et M.DASGUPTA,*J.Indian Chem.Soc.*,44,566(1967)

(4-9) N.GHOSH et A.BHATTACHARYYA,*J.Indian Chem.Soc.*,46,1040(1969)

(4-10) N.GHOSH et M.DASGUPTA,*Z.anorg.allg.Chem.*,375,315(1970)

(4-11) N.GHOSH et M.DASGUPTA,*J.Indian Chem.Soc.*,48,15(1971)

(4-12) N.GHOSH et G.MUKHOPADHYAY,*J.Indian Chem.Soc.*,48,273(1971)

(4-13) R.P.MARTIN,*Programme ACREF-3A*,Communication personnelle

CHAPITRE V

ASSOCIATION CHIMIQUE ENTRE PLL ET LES IONS Cu(II)

5.1 INTRODUCTION

5.2 RESULTATS POTENTIOMETRIQUES

5.3 DISCUSSION

5.4 CONCLUSIONS

5.1 INTRODUCTION

La discussion concernant l'influence des contre-ions alcalins et N-tétraalkylammoniums sur les propriétés de PLL (Chapîtres II et III) nécessite de ne pas tenir compte d'éventuelles interactions spécifiques des ions compensateurs avec les sites ionogènes,ce qui est le cas avec les ions monovalents étudiés.

Nous avons montré dans le Chapître IV que la fonction sulfonamide α-carboxylique chélatait les ions Cu(II).Il était donc intéressant,et il s'agissait là d'un des objectifs que nous nous étions fixé au début de ce travail,d'étudier le comportement du système PLL-Cu(II) dans les mêmes conditions que pour son modèle,puisque nous avons montré que PLL porte le même groupe complexant (Chapître I).

L'association des petits ions avec les polyélectrolytes peut être envisagée sous deux aspects:
-l'ensemble des charges fixées sur les chaînes crée une zone proche du squelette où le potentiel électrostatique est élevé et où l'activité des ions compensateurs est fortement diminuée.Il y a formation de paires d'ions plus ou moins labiles.
-ou bien,un contre-ion peut se fixer préférentiellement sur un site par formation d'une liaison covalente,à la suite d'une réaction de complexion.

La classification proposée par MANDEL (5-1) rend bien compte des faits expérimentaux.Cet auteur distingue entre association physique (paires d'ions) et association chimique (complexes).Ces associations sont parfois simultanément présentes en solution,ce qui rend leur interprétation difficile.Certaines techniques expérimentales ne permettent pas de différencier ces deux types d'association,de nature pourtant différente.Ainsi,les titrages viscosimétriques répondent de la même façon

pour les systèmes PMA-Ba^{2+} et PMA-Cu^{2+};par contre,les mesures de permittivité diélectrique montrent sans équivoque que les ions Ba^{2+},bien que formant une paire d'ions très stable,restent encore mobiles sous l'influence d'un champ électrique,alors que la liaison PMA-Cu^{2+} est de nature covalente.Il y a formation d'une nouvelle espèce chimique.

L'association entre les polyélectrolytes et les petits ions dépend donc de l'aptitude des sites ionogènes à former des complexes.On doit distinguer entre les polyacides carboxyliques simples,et ceux portant des hétéro-atomes complexants,comme PLL par exemple.

Les premiers résultats concernant les complexes de PMA ou PAA avec les ions Cu(II) indiquaient l'association d'un Cu(II) pour quatre motifs -COOH,comme pour l'acide acétique (5-2,3).Depuis,d'autres résultats montrent qu' au contraire,il n'existe qu'un seul complexe entre deux sites acides et un Cu(II) (5-4 à 9).

Comme pour les petites molécules,certaines conditions géométriques doivent être réunies pour la complexion.Les polyacides isotactiques forment des complexes plus stables que les syndiotactiques,ce qui s'explique par la proximité dans l'espace des groupes carboxyliques.

La distance entre sites portés par la chaîne a également une grande importance,en raison des contraintes imposées par la fixation d'un même cation sur deux fonctions éloignées.On admet que les ions Cu(II) se fixent sur deux sites voisins pour le complexe PMA-Cu(II).

Le calcul des constantes de stabilité exige de déterminer la concentration en coordinat libre pour chaque point de la courbe de formation du complexe.Ceci est difficile pour les solutions de polyélectrolytes car le pK_a dépend du degré d'ionisation.Une approche a été réalisée par MANDEL (5-5),mais ce n'est que récemment que MARINSKY et al. (5-10,12) ont développé une méthode plus rigoureuse,tenant compte du changement de conformation des chaînes lors de la

complexion.Ces auteurs ont montré (5-11) que si Cu(II) forme un complexe avec deux groupes -COOH,les autres cations bivalents comme Ca^{2+},Co^{2+} et Zn^{2+} conduisent à des paires d'ions avec un seul groupement.

L'interprétation est plus facile lorsque le site est de nature à donner de véritables complexes plus stables.Citons les copolymères de l'acide maléique et d'éthers alkylvinyliques (5-13),de la polyvinylamine (5-14),de la polypropylèneglycine (5-15) et de la poly(ε-méthacrylyl L-lysine).Comme dans le cas de PLL ces trois derniers polymères portent les mêmes sites chélatants que leurs modèles.Mais là encore,l'interprétation des courbes de neutralisation par la méthode de BJERRUM conduit à considérer des chélates entre 1 à 6 motifs amine pour 1 Cu(II) dans le cas de la polyvinylamine (5-14),alors que la polypropylèneglycine conduit à des complexes majoritaires 1-1,avec un peu de complexes 2-1 (5-15).Enfin,MORAWETZ et SAMMAK (5-16) considèrent essentiellement pour la poly(ε-méthacrylyl L-lysine) des complexes entre 1 Cu(II) et 2 motifs amino-acides situés sur les chaînes latérales,en raison de la très grande concentration locale en sites chélatants.Ils admettent toutefois que leurs résultats sont sujets à caution en raison de la présence sur les chaînes latérales de fonctions amides,qui peuvent,comme pour les di et triglycylglycines et la poly L-lysine (5-17,18) ,complexer également les ions Cu(II).

Cette revue bibliographique montre donc que la formation de complexes entre les ions bivalents et les polyélectrolytes est encore très difficile à analyser,même dans des cas simples.

Nous nous sommes donc limités,dans le cadre de ce Chapître, à montrer qu'en première approximation,le comportement de PLL était qualitativement identique à celui de TosA en présence des ions Cu(II).Nous avons également étudié le comportement d'autres ions bivalents:Ca^{2+},Ni^{2+} et Co^{2+}. Nous avons observé pour ces deux derniers des résultats différents de ceux en présence de TosA,probablement en raison du caractère polymérique de PLL.

Les techniques employées sont les mêmes que dans le Chapître précédent:potentiométrie seule,ou associée à des mesures spectrales.Ce Chapître comprendra donc:
-le résultat des titrages potentiométriques de PLL en présence des ions bivalents,
-une étude spectrophotométrique de la chélation de Cu(II),
-enfin,des résultats polarimétriques montrant l'induction d'activité optique sur la transition d-d de Cu(II) complexé.

5.2 RESULTATS

Nous représentons sur la Figure 5-1,les courbes de neutralisation par KOH de solutions aqueuses de PLL en présence des ions Ca^{2+},Ni^{2+},Co^{2+} et Cu^{2+} (C_p=1,81.10^{-3}M, $C_{M^{2+}}$=5,7.10^{-4}M) (volume total des solutions : 22 ml). Le tracé en pointillé correspond à la précipitation du polymère.Pour les différents contre-ions,on peut faire une distinction entre le comportement avant l'équivalence des fonctions carboxyliques ($\bar{\alpha}$=1 pour 0,4 ml de KOH 0,1M),et après.

Avant l'équivalence,il apparait que Ca^{2+},Ni^{2+} et Co^{2+} provoquent un simple effet de sel,peu spécifique du contre-ion,qui masque les répulsions de charge et conduit à la précipitation du polymère pour les faibles taux de neutralisation.Par contre,les ions Cu^{2+} ont une influence beaucoup plus prononcée.Leur addition aux solutions aqueuses de PLL conduit à un précipité vert de plus en plus abondant pendant la neutralisation.

Si pour les ions compensateurs K^+,Ca^{2+},Ni^{2+} et Co^{2+}, l'équivalence théorique est marquée par un saut de potentiel, il n'en est pas de même avec Cu(II),et nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante pour le saut de potentiel situé à environ 0,3 ml de KOH ajouté.

Après l'équivalence,il faut distinguer entre le comportement de K^+,Ca^{2+},puis Ni^{2+},Co^{2+} et enfin de Cu^{2+},ceci entre

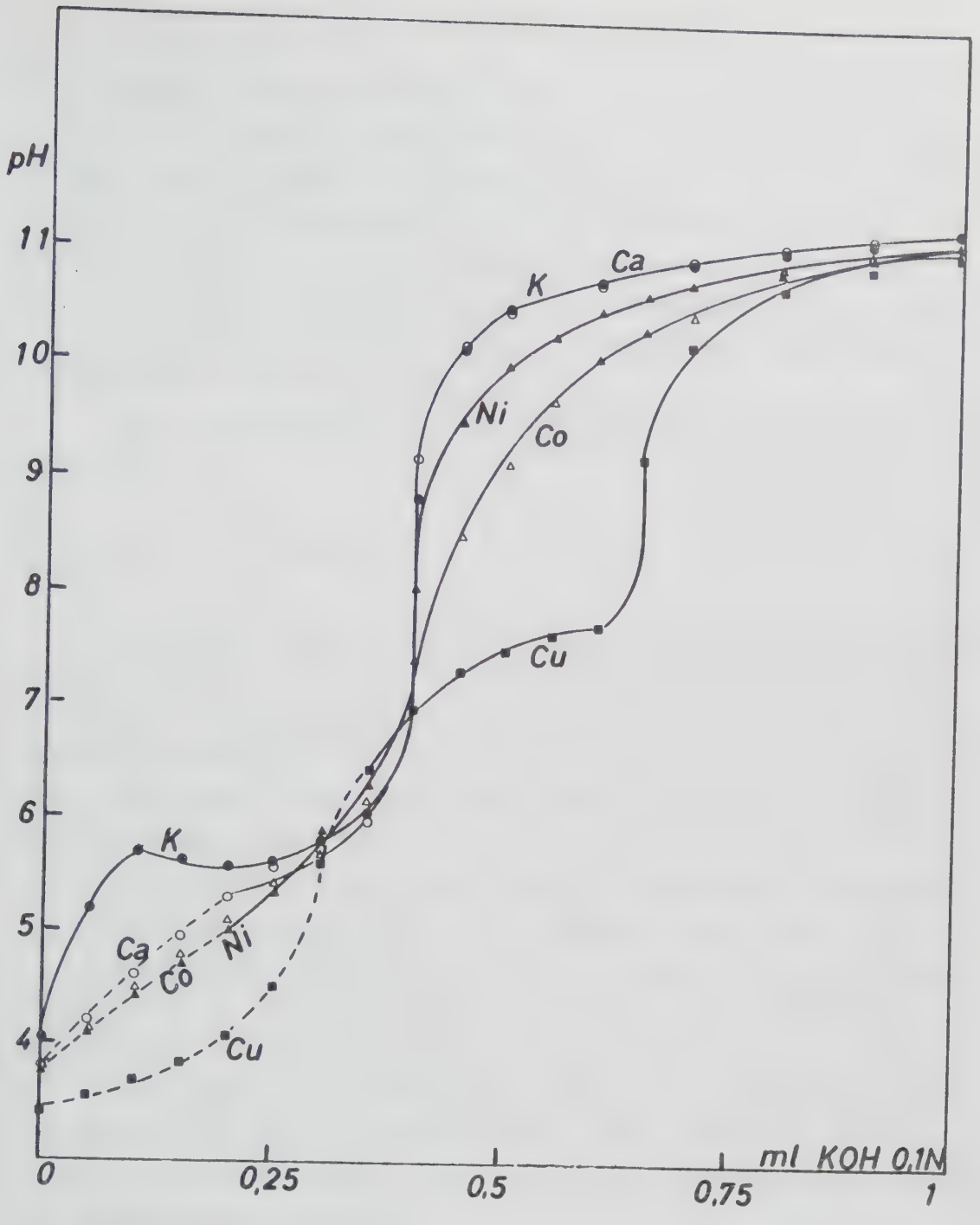


Figure 5.1 Courbes de neutralisation dans l'eau de solutions de PLL en présence de divers ions bivalents par KOH 0,1M.Les parties en pointillé correspondent à la précipitation du polymère.

$C_p = 1{,}81.10^{-3}$ M $\quad C_{M^{2+}} = 5{,}7.10^{-4}$ M $\quad V = 22$ ml

K^+ ● ; Ca^{2+} ○ ; Ni^{2+} ▲ ; Co^{2+} △ ; Cu^{2+} ■

pH 6 et 11.

Alors qu'aucune sélectivité n'apparait plus entre K^+ et Ca^{2+},l'équivalence pour les ions Cu(II) correspond comme pour son modèle la TosA,à la neutralisation de 2 (OH^-) supplémentaires par Cu^{2+} ajouté.Dès pH 6,la solution devient limpide et bleuit au fur et à mesure de l'addition de titrant.Ceci nous a permis d'effectuer une étude spectrophotométrique et polarimétrique que nous détaillons dans la suite.

Le comportement observé pour Ni^{2+} et Co^{2+} est intermédiaire.

5.3 DISCUSSION

Le comportement de Cu(II) avec PLL n'est pas entièrement comparable à celui de TosA.Ceci est dû à la nature macromoléculaire de PLL.Le déplacement de l'équivalence correspondant à 2 (OH^-) / Cu(II) suggère que globalement les deux mêmes complexes sont formés,mais seul le second est soluble dans l'eau.

Ceci peut s'expliquer à partir des mêmes structures que celles proposées pour les chélates avec TosA.

Le premier chélate n'est pas chargé,et sa formation conduit à un polymère dont le squelette de nature déjà hydrophobe,ne devient plus soluble.

Par contre,le passage du premier au second complexe se manifeste par la dissociation d'une molécule d'eau restant liée au Cu(II) fixé.Les sites redeviennent chargés, et le polymère soluble.

Il faut remarquer que ce complexe,comme avec TosA ,se forme entre pH 6 et 9.Aucun effet polymérique n'est à remarquer ici,seule la nature chimique du site étant en cause.

Ceci est confirmé par les spectres d'absorption dans le visible (Figure 5-2).La formation du second complexe se manifeste par un point isosbestique à 710 nm (770 nm pour TosA) et un coefficient d'extinction moléculaire ε=60 à 660 nm (ε=78 pour TosA).Les résultats sont donc très comparables.

Le calcul des constantes de stabilité est plus compliqué qu'avec le modèle.En effet,on ne peut distinguer par potentiométrie la formation de complexes successifs. Le premier chélate est insoluble et son passage progressif en solution rend difficile l'évaluation de la concentration des espèces.

Tout calcul rigoureux est dans ces conditions ,aléatoire , et on ne peut que constater la similitude de propriétés avec TosA.

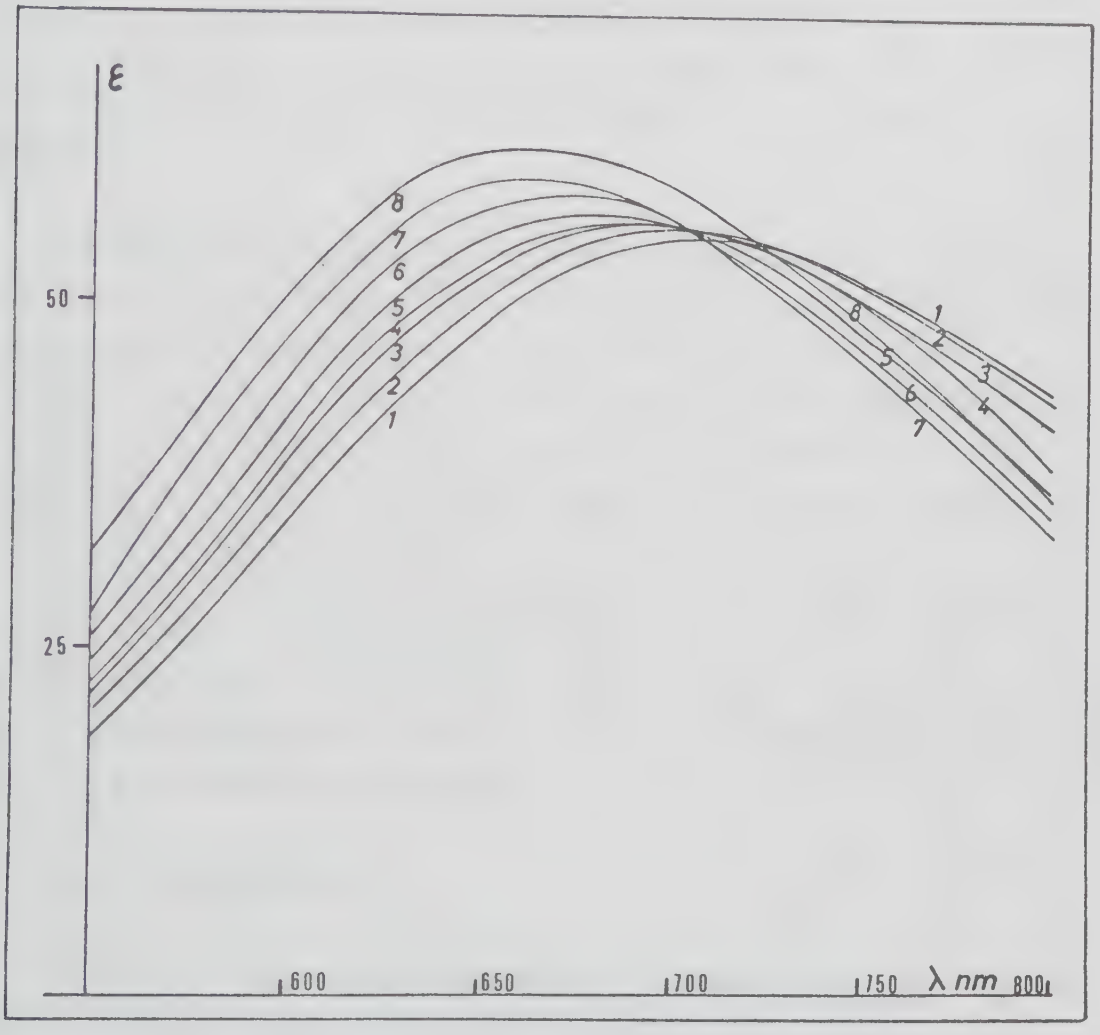


Figure 5-2.Spectres d'absorption de solutions de PLL-Cu(II) à divers pH.

$C_p = 6,4.10^{-3}$ M $C_{Cu^{2+}} = 2,4.10^{-3}$ M l= 5 cm

pH:Courbe 1:6,46;2:6,67;3:6,93;4:7,24;5:7,54 6:8,13;7:9,39;8:10,61.

Nous avons tracé sur la Figure 5-3,les spectres d'ORD et de DC à pH = 9 (second complexe).Les courbes de Dispersion rotatoire optique sont limitées à 600 nm en raison des performances de l'appareillage.

Les spectres sont complexes dans le visible.Ceci montre que la fixation des ions Cu(II) près du centre chiral de PLL induit une activité optique sur les transitions d-d;il s'agit là d'une véritable fixation chimique au sens de MANDEL.

Plusieurs effets Cotton de signes opposés apparaissent; on note en particulier ceux situés à 540 et 380 nm qui correspondent bien à des pics dichroïques.Le minimum dichroïque situé vers 650 nm correspond au maximum d' absorption.

Il est intéressant de revenir au comportement des ions Co^{2+} et Ni^{2+} .La présence du polymère masque la précipitation des hydroxydes,contrairement au modèle.Il y a donc fixation importante de ces contre-ions.Le déplacement des courbes de neutralisation vers les pH plus acides suggère une complexion partielle,de même type que pour Cu(II),surtout avec Co(II).

La distance entre les fonctions carboxyliques portées par les chaînes de PLL suggère que ces ions sont fixés sur un seul site,à la fois par paire d'ions (comme pour PAA ou PMA) et partiellement,en milieu basique,par complexion avec la fonction sulfonamide.

5.4 CONCLUSIONS

Comme nous le signalons dans l'Introduction de ce Mémoire (page 3),les résultats expérimentaux décrits dans ce Chapître ont été obtenus en tout début de ce travail, en particulier avant l'étude de la conformation des solutions de PLL neutralisé par les hydroxydes monovalents (Chapîtres II et III).Il s'agissait de montrer que l'on retrouvait bien pour PLL certaines propriétés de complexion observées pour son modèle.

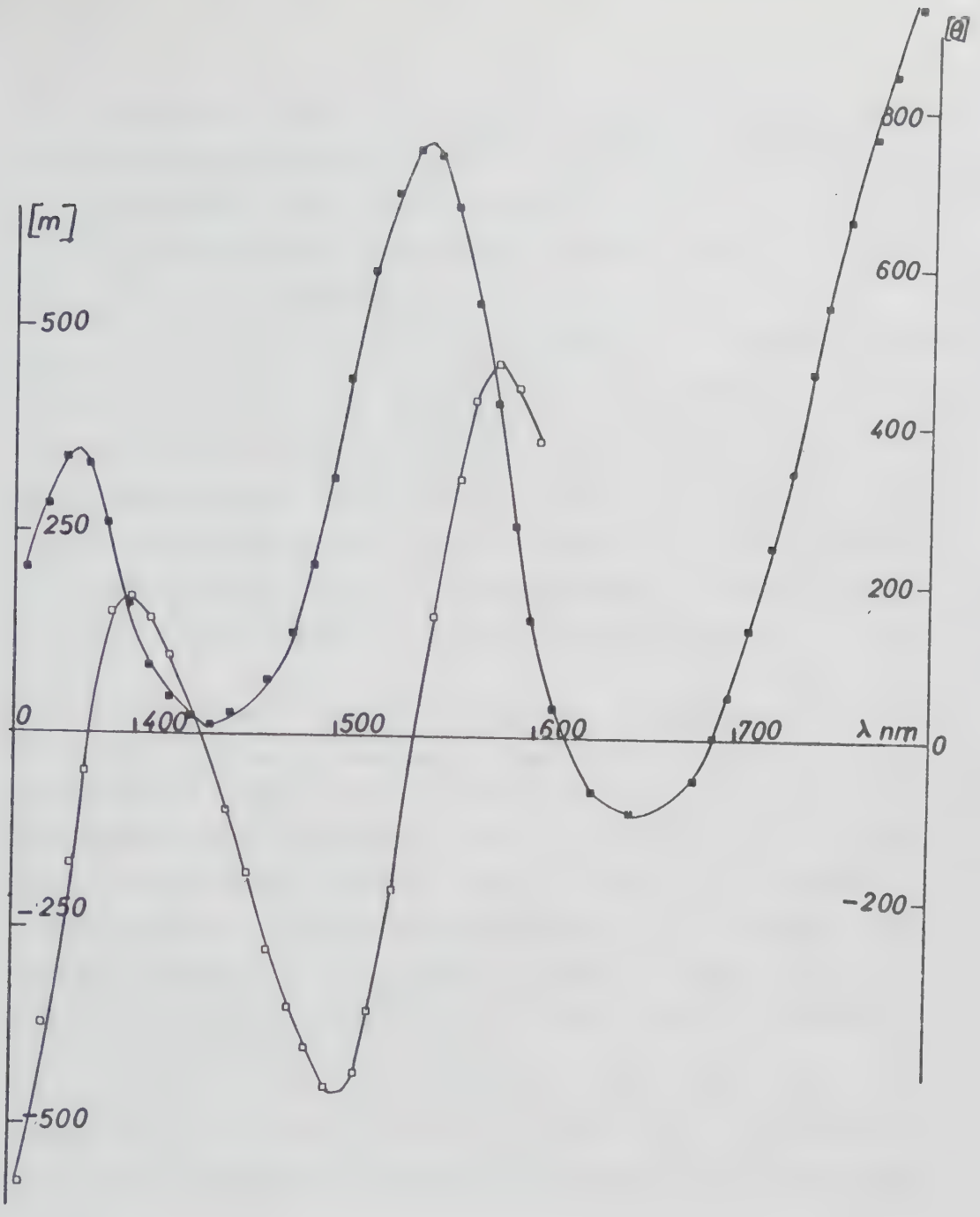


Figure 5-3. Spectres de Dispersion Rotatoire Optique
□ □ et de Dichroïsme Circulaire ■ ■
(l=0,5 dm) du complexe PLL-Cu(II) à pH 9.
$C_p = 5.10^{-3}$M $\quad C_{Cu^{2+}} = 2.10^{-3}$M

Ceci est bien le cas,mais il apparait évident que l'extension des résultats est nécessaire,tant du point de vue théorique (avec les ions Ni^{2+} et Co^{2+}),que pratique (utilisation de la très grande sélectivité pour Cu(II) à des fins analytiques).

Signalons à ce sujet que BEAUMAIS a préparé des gels à partir de la L-lysine et du trisulfochlorure-1,3,5 benzène,dont l'étude préliminaire est en cours de réalisation.Nous avons été génés par l'importante différence de gonflement entre les milieux acides et basiques,due aux propriétés hydrophobes que nous avons mis en évidence. Une amélioration de la tenue mécanique permettrait d' obtenir des échangeurs d'ion très sélectifs.

Nous avons atteint l'objectif initial,qui était de s'assurer qu'un groupement complexant conservait ses propriétés lorsqu'il se retrouvait sur des chaînes de polymères.Mais comme dans des cas simples tels que PAA ou PMA, nous nous sommes heurtés à deux sortes de problèmes:
-d'une part,la nature polymérique de PLL entraîne sa précipitation,ce qui limite l'étude en solution,
-d'autre part,la détermination quantitative des constantes de stabilité reste difficile.

Il n'en reste pas moins que ,qualitativement,nous avons bien montré que PLL complexait les ions Cu(II),ce qui peut entrainer des propriétés pratiques intéressantes.

(5-1) M.MANDEL, *J.Polym.Sci.*, C 16, 2955(1967)

(5-2) H.MORAWETZ, *J.Polym.Sci.*, 17, 442(1955)

(5-3) A.M.KOTLIAR et H.MORAWETZ, *J.Am.Chem.Soc.*, 3692(1955)

(5-4) M.MANDEL et J.C.LEYTE, *J.Polym.Sci.*, A2, 2883(1964)

(5-5) M.MANDEL et J.C.LEYTE, *J.Polym.Sci.*, A2, 3771(1964)

(5-6) J.J.O'NEILL, *Thèse*, Brooklyn, 1963.

(5-7) P.MONJOL, *Bull.Soc.chim.*, 1319(1972)

(5-8) H.P.GREGOR, L.B.LUTTINGER et E.M.LOEBL, *J.Phys.Chem.*, 59, 34(1955)

(5-9) F.T.WALL et S.J.GILL, *J.Phys.Chem.*, 58, 1128(1954)

(5-10) J.A.MARINSKY, N.IMAI et M.C.LIM, *Israel J.Chem.*, à paraître.

(5-11) C.TRAVERS, *Ph.D.Thesis*, Chemistry Department, State University of New-York, Buffalo, 1972.

(5-12) J.A.MARINSKY, *"Ion exchange and solvent extraction"*, M.Dekker Ed., New-York, 1973, Chapître 5

(5-13) U.P.STRAUSS, *Communication orale*, Forges les Eaux, 1972

(5-14) Ph.TEYSSIE, C.DECOENE et M.T.TEYSSIE, *Makromol.Chem.*, 84, 51(1965)

(5-15) C.SAMYN, *Thèse*, Louvain, 1973

(5-16) H.MORAWETZ et E.SAMMAK, *J.Phys.Chem.*, 61, 1357(1957)

(5-17) H.DOBBIE, W.O.KERMACK et H.LEES, *Biochem.J.*, 59, 257(1955)

(5-18) M.HATANO, T.NOZAWA, S.IKEDA et T.YAMAMOTO, *Makromol.Chem.*, 141, 1(1971)

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

PREPARATION DES SULFONAMIDES ET POLYSULFONAMIDES α-CARBOXYLIQUES

1.SYNTHESE DES MODELES

N-tosyl L-α-alanine

Nous avons utilisé la méthode de FISCHER (E-1)

$CH_3-CH(COOH)-NH_2 + ClSO_2-\phi-CH_3 \rightarrow CH_3-CH(COOH)-NH-SO_2-\phi-CH_3$

8,9 g de L-α-alanine (0,1 mole) sont dissous dans 100 ml de NaOH N.Sous forte agitation magnétique,on ajoute goutte à goutte une solution de 38,1 g de p-toluènesulfochlorure (0,2 mole) dans 100 ml d'éther.On ajoute encore 100 ml de NaOH N et après agitation d'une heure,on renouvelle cette addition et on attend encore une heure.Après élimination de la phase éther,on réacidifie par HCl jusqu'à pH 1.Le sulfonamide précipite d'abord sous forme d'une huile jaunâtre,puis cristallise rapidement.On recristallise 2 fois par dissolution dans la soude et reprécipitation par HCl.On recueille des cristaux blancs (rendement 75 %).T_f = 134 °C.Le dosage potentiométrique par NaOH donne M =242 (th:243)

Autres modèles

Sont préparés par la même méthode à partir des amino-acides correspondants:

-la N-tosyl β-alanine
-la N-tosyl L-phénylalanine
-l'acide N-N'-ditosyl diamino-2,5 pimélique
-la N-N'-ditosyl L-lysine

La N-tosyl L-tyrosine a été obtenue par la méthode de FISCHER et LIPSCHITZ (E-2) par l'intermédiaire de l'ester éthylique de la L-tyrosine.

La N-p-hydroxyphénylsulfonyl L-phénylalanine a été préparée par BEAUMAIS (E-3).

La N-O-diméthyltosyl L-tyrosine est obtenue par action de ICH_3 sur la N-tosyl L-tyrosine (E-4).

La N-p-méthoxyphénylsulfonyl L-phénylalanine a demandé la préparation préalable du p-méthoxybenzène sulfochlorure par la méthode de BUCHI et AEBI (E-5).

2.SYNTHESE DES POLYCONDENSATS

Préparation de PLL

Polycondensation. Dans un réacteur de 2 litres,à température ambiante,on introduit 0,1 mole (24,7 g) du dichlorhydrate de l'ester éthylique de la L-lysine (Fluka),que l'on dissous dans 600 ml d'eau.On ajoute 21,2 g de Na_2CO_3 (0,2 mole) et 8 g de lauryl sulfate de sodium (agent dispersant).Par ailleurs,on prépare une solution de 0,1 mole de disulfochlorure-1,3 benzène (KEK) préalablement purifié,dans 800 ml de CH_2Cl_2.Sous forte agitation,on ajoute cette solution goutte à goutte et simultanément une solution de 21,2 g de Na_2CO_3 dans 200 ml d'eau.On poursuit l'agitation 4 heures pendant lesquelles le polymère apparaît et se rassemble sous forme d'un solide caoutchoutique jaunâtre.

Le milieu est lentement réacidifié par HCl au 1/2. Le polymère récupéré (PLL-Ester) est dissous dans 100 ml de DMF et reprécipité par addition d'eau.Il est séché à l'étuve à vide pendant 48 heures à 45° C.On obtient 28 g de produit (rendement : 70%)

Analyse élémentaire de PLL-Ester

	C%	H%	N%	S%
Calculé	44,7	5,3	7,4	17,0
Trouvé	44,9	5,5	7,2	16,5

Hydrolyse. Le polycondensat est porté à reflux dans 200 ml de NaOH 2M pendant 2 heures.Après refroidissement,on précipite par HCl au 1/2.On obtient un solide blanc caoutchoutique qui est purifié par dissolution en milieu basique et reprécipitation par HCl dilué.On obtient 23 g de polymère PLL.(rendement global à partir de l'ester de la lysine : 66%)

Analyse élémentaire de PLL

	C%	H%	N%	S%
Calculé	41,6	4,6	8,0	18,3
Trouvé	40,7	4,7	7,9	18,2

Purification.La présentation physique de PLL a été améliorée par lyophilisation de PLLH dans l'eau.Dix g de PLLH sont dissous dans 50 ml de KOH 1M.Le volume de la solution est porté à environ 500 ml.On passe cette dernière, successivement sur une colonne échangeuse d'anions Dowex AG1X4 (40-80 mesh) équilibrée préalablement sous forme hydroxyde,puis sur une colonne de résine échangeuse de cations Dowex 50X8 (20-50 mesh) équilibrée sous forme acide (colonnes de 2 cm de diamètre et 20 cm de hauteur). La vérification du bon rinçage de cette dernière est importante,des traces d'acidité résiduelle provoquant la précipitation de PLLH.

La solution effluente,limpide,est alors concentrée à l'évaporateur rotatif jusqu'à environ 50 ml,puis lyophilisée.Lorsque cette opération est terminée,on tire à la pompe à palettes à 50°C dans une étuve à vide pendant quelques heures.On obtient finalement PLLH en poudre finement divisée.

Préparation de PLDAB

On opère comme pour PLL à partir de l'ester éthylique de l'acide α-γ diaminobutyrique.La préparation de ce dernier est décrite en détail par VAN NISPEN ET TESSER (E-6).

Préparation de PLLMe

On méthyle en tube scellé par un excès double de ICH_3 par rapport au taux de méthylation désiré (E-4).

3.DOSAGES EN MILIEU NON AQUEUX

Appareillage.Le dosage est effectué à l'aide d'un ensemble automatique Tacussel,comprenant une burette de 10 ml

Scriptoburap qui délivre le titrant (CH_3ONa) et qui est couplée à un conductimétre CD 07 (électrode de mesure CM 02) et à un enregistreur potentiométrique Sefram Graphispot.Le point équivalent est déterminé à la fois par le changement de couleur de l'indicateur coloré et la courbe conductimétrique.

Mode opératoire.On pèse dans un bécher de 100 ml, environ 0,5 meq de modèle;on ajoute 50 ml de solvant (DMF ou n-$BuNH_2$) fraîchement neutralisé par CH_3ONa (virage des indicateurs colorés respectivement du jaune au bleu pour le bleu de thymol dans le DMF et du rouge au bleu pour l'azo-violet dans la n-$BuNH_2$).Le passage en solution des modèles est instantané et on effectue le titrage immédiatement,sous agitation magnétique.

Les polymères sont dissous au préalable dans l' acétone (2ml,puis 50 ml de DMF,ou bien 10 ml puis 40 ml de n-$BuNH_2$,cette proportion étant nécessaire pour éviter la précipitation durant le titrage).

Le titrant est préparé directement dans le méthanol, et sa normalité déterminée par dosage d'acide benzoïque dans le DMF en présence de bleu de thymol.

MESURES PHYSICO-CHIMIQUES

1.POTENTIOMETRIE

Appareillage.Les mesures ont été réalisées sur un pH-mètre Radiometer PHM 52.

Les mesures de pH des solutions de polymères ont été effectuées par une électrode de verre combinée Metrohm EA 121 dans des récipients thermostatés à 25°C. La double standardisation est réalisée à pH $4,00_5$ (biphtalate de K 5.10^{-2}M) et pH $9,19_6$ (borax 5.10^{-2}M). Les solutions sont agitées pendant l'addition de titrant, mais les lectures sont prises *au repos*,au bout de 2 à 3 minutes lorsque l'équilibre est atteint.Ce détail est important,car les différences de pH entre solutions agitées et solutions au repos sont élevées (jusqu'à 0,2 ou 0,3 unité pH).L'origine de ce phénomène ne nous est pas connue,mais il s'agit peut être d'une perturbation située au niveau de la jonction de l'électrode de verre.

Pour les études complexométriques dans $NaClO_4$,les concentrations en (H^+) libres sont mesurées à l'aide d'une électrode de verre simple Radiometer G202C et d'une électrode au calomel remplie de NaCl saturé.Les électrodes sont étalonnées à pH 4,61 dans une solution de CH_3-COOH - CH_3-COONa 5.10^{-3}M dans $NaClO_4$ 1M d'après ELLILA (E-7).Nous avons vérifié que la réponse des électrodes était linéaire.

Préparation des solutions de polymères.Pour préparer 100 ml d'une solution 10^{-2}M,on pèse par exemple 0,348 g de PLL que l'on dissous dans 20 ml de KOH 0,1M.On passe cette solution sur une colonne de 12 cm de hauteur et 1 cm de diamètre de la résine échangeuse de cations sous forme H,et on la recueille et dilue dans une fiole jaugée de de 100 ml.Le titre de ces solutions est ensuite déterminé par KOH : il est en général de $0,97_5.10^{-2}$M,ce qui confirme la pureté de PLLH et la validité de ce mode opératoire.

Le même procédé est appliqué à PLLMe et PLDAB.

Les titrants sont ajoutés par une microburette Gilmont S3200A de 2,5 ml dont la précision est de 0,001 ml.

2.MESURES DE VISCOSITE

Elles sont réalisées par un ensemble Fica Viscomatic dans un tube d'Ubbelhode,en général à 25,0 ± 0,1 °C.Le temps d'écoulement du solvant est d'environ 70 secondes (eau) , et peut atteindre 120 secondes (mélange acétone-eau 50/50).

L'étude en fonction du taux de neutralisation est réalisée de la manière suivante:on introduit dans le viscosimètre 20 ml de PLL de titre connu et on rajoute la base de normalité au moins dix fois supérieure à celle de PLL par une burette de 5 ml.La dilution en fin de neutralisation est au maximum de 10%.Nous en avons tenu compte dans les calculs.

3.SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

Dans *l'ultraviolet*,les spectres ont été tracés par un spectrophotomètre CARY 15 spécialement équipé pour l'ultraviolet lointain.Au dessous de 210 nm,l'appareil est balayé par un courant d'azote.

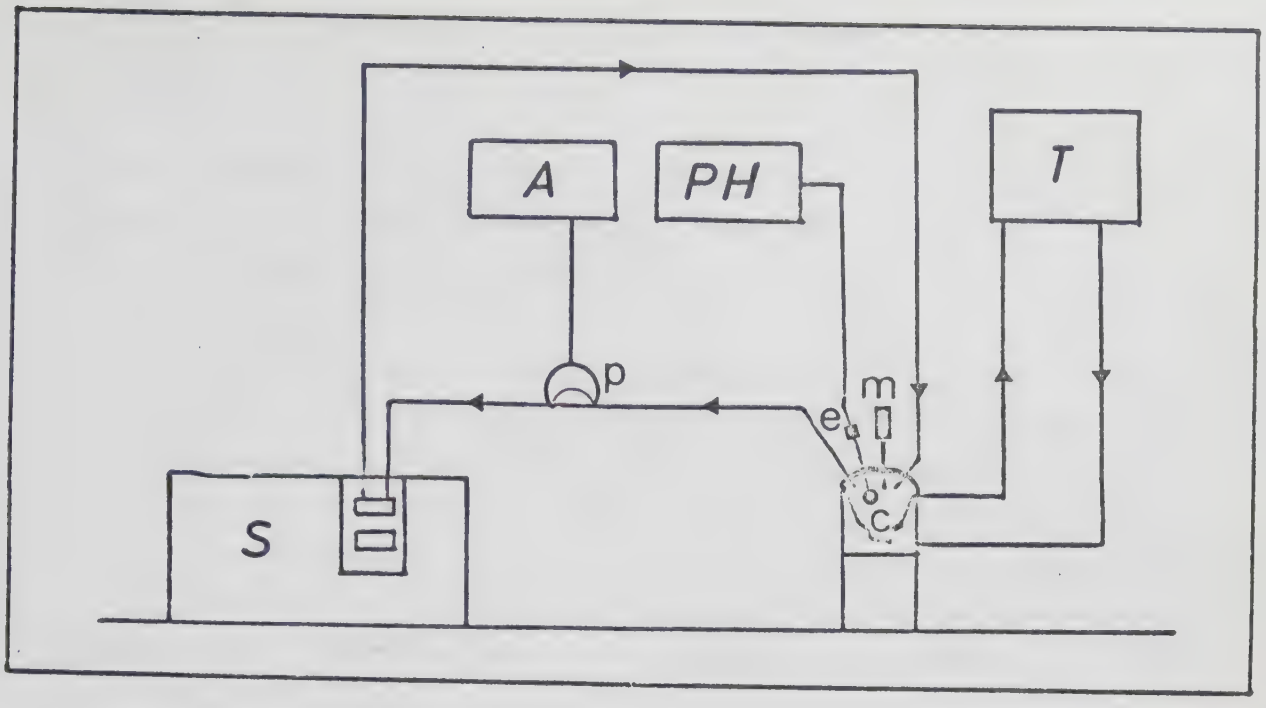
Nous avons utilisé des cellules HELLMA QS.

L'étude complexométrique des ions Cu(II) dans le visible a été réalisée avec un spectrophotomètre Beckman DK 2A au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Lyon,par un montage "en continu" mis au point par Madame PETIT-RAMEL, et identique à celui utilisé par VERT (E-7) à notre Laboratoire.

4.POLARIMETRIE ET SPECTROPOLARIMETRIE

Les courbes d'ORD (et les mesures à λ fixe) ont été enregistrées à l'aide d'un spectropolarimètre Fica Spectropol I à 25,0°C.

Les mesures en fonction du taux de neutralisation ont été réalisées comme suit:afin de standardiser la méthode et de réduire les erreurs,nous avons utilisé le montage schématisé ci-après



C: cellule thermostatée
e: électrode de verre
PH :pHmètre
p:pompe péristaltique
m:microburette
T:thermostat
A:alimentation stabilisée
S:spectropolarimètre

Un volume de 50 ml d'une solution de PLLH dans l'eau ou dans des mélanges acétone-eau est placé dans un réacteur maintenu à 25,0° C.Afin de faire varier $\bar{\alpha}$,on ajoute une base titrée à l'aide de la microburette Gilmont S3200A: l'addition est suffisamment faible pour que l'on considère que la variation de volume est négligeable dans le milieu.La solution est prélevée en continu par la micropompe Tacussel MP BL et circule dans la cellule située dans l'appareil de mesure.La circulation est arrêtée pendant les mesures.

Dans les mélanges acétone-eau,on observe un certain dégazage provoqué par la pompe à galets.Nous avons vérifié qu'en fin de manipulation,le volume était toujours d'environ 50 ml.

On peut ainsi mesurer simultanément le pH et les paramètres optiques sur le même échantillon.Les expériences ont toutes été au moins doublées pour vérifier la reproductibilité.

Les spectres dichroïques ont été tracés sur un dichrographe Jasco J 40.

PRINCIPAUX PRODUITS CHIMIQUES

Amino-acides:Prolabo RP

Ester éthylique de la L-lysine:Fluka pur.

Disulfochlorure-1,3 benzène:KEK

Solvants:Prolabo et Merck

Dosages en milieu non aqueux :Bleu de Thymol Merck
Azo-violet:Prolabo ;Méthylate de sodium :Fluka

Bases:LiOH Merck;KOH Normadose Prolabo;Me_4NOH Fluka;
Et_4NOH Schuchardt; Pr_4NOH Fluka;Bu_4NOH Eastman Kodak.
Les solutions ont été décarbonatées par passage sur une résine échangeuse d'anions sous forme hydroxyde.

Sels:Me_4NCl Fluka;Et_4NCl Schuchardt;Pr_4NCl Fluka;
Bu_4NCl Eastman Kodak.

L'urée a été purifiée par double recristallisation dans le méthanol.

(E-1) E.FISCHER,*Ber.*,45,369(1915)

(E-2) E.FISCHER et W.LIPSCHITZ,*Ber.*,48,360(1915)

(E-3) J.BEAUMAIS,*Thèse de Spécialité*,Paris,1969

(E-4) T.C.NGNON,*Thèse de Docteur-Ingénieur*,Paris,1964

(E-5) A.BUCHI et E.AEBI,*Helv.chim.Acta*,39,1582(1958)

(E-6) G.I.TESSER et J.W.Van NISPEN,*Synth.comm.*,1,285(1971)

(E-7) M.VERT et E.SELEGNY,*Europ.Polym.J.*,7,1321(1971)

RESUME ET CONCLUSIONS

Les polyélectrolytes synthétiques présentent une dualité:polymère d'une part,électrolyte d'autre part. On retrouve les caractères spécifiques des macromolécules, avec en plus des modifications dues aux interactions électrostatiques.

Dans ce travail,nous avons développé des études antérieures réalisées à notre Laboratoire,concernant des polymères optiquement actifs portant la fonction sulfonamide α-carboxylique.

Nous nous sommes attachés à établir une distinction entre les propriétés purement macromoléculaires,en particulier les effets de solvant,sur la conformation des chaînes,et les propriétés liées à la fonction sulfonamide α-carboxylique (fixation d'ions bivalents).

La présence d'un centre chiral dans la chaîne principale a permis d'utiliser la technique polarimétrique dans un domaine peu exploré jusqu'ici.

On compare souvent le comportement des polyélectrolytes avec celui d'une molécule simple prise comme modèle.Nous avons donc étudié en paralléle la N-tosyl L-α-alanine,qui se trouve être le dérivé tosylé optiquement actif le plus simple qui soit soluble dans l'eau.

Nous avons étudié une nouvelle série de polyélectrolytes préparés par polycondensation linéaire entre des amino-acides diaminés et Ie disulfochlorure-1,3 benzène.La composition chimique de ces polycondensats a été établie par titrage des groupes fonctionnels en milieu non aqueux. Le caractère acide très faible des fonctions sulfonamides présentes sur la chaîne principale a été mis en évidence par spectrophotométrie.

Les titrages potentiométriques de la fonction carboxylique en milieu aqueux montrent que les polycondensats subissent une transition de conformation entre une pelote compacte et une pelote statistique lors de la neutralisation par les hydroxydes alcalins;par contre,les hydroxydes de N-tétraalkylammoniums renforcent les interactions hydrophobes

polymère-polymère et polymère-contre-ion,par l'intermédiaire de la modification de la structure de l'eau au voisinage des parties apolaires des chaînes.

L'addition d'un bon solvant à l'eau déstabilise la structure compacte,et les titrages potentiométriques et viscosimétriques montrent que l'on retrouve alors le comportement normal d'un polyacide dont les propriétés ne dépendent que des répulsions électrostatiques.

L'environnement du centre chiral porté par la chaîne principale,et provenant de la L-lysine,est très sensible à la conformation des chaînes;les courbes de Dispersion Rotatoire Optique sont fortement modifiées par l'ionisation. La concurrence entre la fixation d'un colorant et celle des contre-ions alcalins et N-tétraalkylammoniums quaternaires est mise en évidence par Dichroïsme circulaire dans le visible.

Enfin,nous avons montré sur un modèle,que la fonction sulfonamide α-carboxylique chélatait les ions Cu(II). Cette propriété se retrouve pour un polycondensat portant le même site ionogène.

Chapître I.Préparation et caractérisation des sulfonamides et polysulfonamides linéaires α-carboxyliques.

Le polycondensat entre la L-lysine et le disulfochlorure-1,3 benzène (PLL) est obtenu indirectement par polycondensation interfaciale à partir de l'ester éthylique de la L-lysine,suivie d'une hydrolyse basique.On prépare dans les mêmes conditions un composé analogue (PLDAB),à partir de l'ester éthylique de l'acide α-γ diaminobutyrique.Les dérivés méthylés de PLL (PLLMe) sont obtenus par alkylation à l'aide d'ICH_3.

Le titrage volumétrique des fonctions carboxyliques par le méthylate de sodium est réalisé dans le Diméthylformaide, celui des fonctions sulfonamides dans la n-Butylamine. Celà permet d'établir la composition chimique des séquences.

La spectrophotométrie d'absorption permet de déterminer le pK des fonctions sulfonamides.On observe surtout dans l'ultraviolet la modification des chromophores aromatiques en milieu basique.On trouve pK = 11,6,valeur voisine de celle du modèle.

Le caractère polyélectrolytique de PLL est mis en évidence par des mesures de viscosité dans l'eau,en présence ou en l'absence de sel.La N-N'-méthylation abaisse fortement la viscosité en milieu basique.

Chapître II.Corrélation entre les interactions d' origine non électrostatique et la conformation de PLL dans l'eau et dans des mélanges hydro-organiques.

Les titrages potentiométriques et viscosimétriques des solutions aqueuses de PLL,par les hydroxydes alcalins et N-tétraalkylammoniums permettent de définir un taux de neutralisation critique $\bar{\alpha}_c$ des fonctions carboxyliques. Avant $\bar{\alpha}_c$,les chaînes sont soumises à de fortes interactions hydrophobes qui stabilisent une conformation très compacte. Après $\bar{\alpha}_c$,l'extension des chaînes sous l'influence des répulsions électrostatiques peut se manifester,et l'on observe alors une variation importante des dimensions moyennes mise en évidence par l'augmentation de $|\eta|$.La valeur de $\bar{\alpha}_c$ est de plus en plus déplacée vers les fortes valeurs de $\bar{\alpha}$ lorsque les hydroxydes de N-tétraalkylammoniums ont des chaînes longues.

Nous avons interprété cette stabilisation par le renforcement des interactions hydrophobes par les contre-ions eux-mêmes,facilitée par la structure chimique de PLL (présence d'importantes séquences hydrocarbonées, éloignement entre groupes carboxyliques portés par la chaîne principale).

L'addition d'acétone qui est un bon solvant des chaînes de PLL remplace les interactions polymère-polymère et polymère-contre-ion,par des interactions polymère-solvant qui sont plus favorables,et la déstabilisation de la forme compacte se manifeste par un comportement potentiométrique et

viscosimétrique normal pour un polyacide carboxylique,ceci pour un mélange contenant 42% d'acétone en poids.

Nous avons pu ainsi calculer la variation d'enthalpie libre de la transition entre les deux structures,par comparaison avec le comportement du modèle de PLL dans les mêmes mélanges de solvant.Dans l'eau,nous avons ainsi trouvé une valeur d'environ 1200 cal par motif.

On retrouve les mêmes phénomènes dans l'urée 8M.Dans ce cas,on sait que la modification de la structure de l'eau est favorable à la déstabilisation de la structure compacte des protéines globulaires,ce qui confirme l' analogie avec PLL.

Chapître III.Influence de la neutralisation sur l' activité optique des solutions de PLL.

La structure irrégulière des enchaînements diamine-disulfochlorure-1,3 benzène rend improbable la formation d'une structure régulière.Aussi,l'influence de la neutralisation est interprétée par les mêmes causes que dans le Chapître II.La nature de l'ion compensateur est très marquée avant le $\bar{\alpha}_c$,mais ensuite toutes les courbes de Dispersion rotatoire tendent à se confondre.On trouve,pour les contre-ions N-tétraalkylammoniums,une corrélation directe entre les discontinuités observées en potentiométrie (pK),viscosimétrie (accroissement brutal de η_{sp}/c) et mesures polarimétriques.

L'addition d'acétone conduit là encore à un comportement qui devient indépendant des ions compensateurs.

On ne peut donner une conclusion définitive concernant l'influence de l'état de solvatation du centre chiral.Une étude dichroïque ultérieure permettra de décomposer les effets Cotton situés dans l'ultraviolet.

La fixation d'Acridine Orange est décelée par l'activité optique induite dans le visible;celle-ci ne se manifeste que très peu avec Bu_4N^+.La sélectivité entre les divers contre-ions alcalins est mise en évidence par l'intermédiaire de la fixation du colorant.

Chapître IV.Formation de chélates entre la N-tosyl L-α-alanine et les ions Cu(II).

L'étude des chélates formés entre la fonction sulfonamide α-carboxylique et des ions bivalents était restée fragmentaire dans la littérature.Nous avons mis en évidence,et calculé, les constantes de formation entre une molécule de coordinat et un ion Cu(II) entre pH 4 et 6,par formation d'un cycle à cinq chaînons,puis d'un second chélate entre pH 6 et 9,par dissociation d'une molécule d'eau restant fixée sur Cu(II).Nous avons montré la spécificité de cette réaction avec les ions Cu(II),par rapport aux autres ions bivalents.

L'utilisation conjointe de la spectrophotométrie et de la polarimétrie confirme les résultats potentiométriques. Les chélates de TosA avec Cu(II) ont respectivement des coefficients d'extinction moléculaires de 36 et 78 à 660 nm. La fixation des ions Cu(II) se manifeste par une induction d'activité optique sur les transitions d-d.Les pouvoirs rotatoires moléculaires des chélates sont respectivement de + 670 et -2070 à 436 nm.

Chapître V.Association chimique des ions Cu(II) et de PLL.

Nous avons montré que l'on retrouvait,au moins qualitativement,les propriétés de complexion de la fonction sulfonamide α-carboxylique sur PLL.Le premier chélate, non chargé,est insoluble dans l'eau,ce que l'on peut attribuer au caractère hydrophobe du squelette.Le passage en solution du second chélate chargé,permet d'effectuer une étude spectrophotométrique similaire à celle réalisée pour TosA (ε=60 pour le chélate de PLL à 660 nm).

Les autres ions bivalents étudiés (Ca^{2+},Co^{2+},Ni^{2+}) ont un effet classique de sel jusqu'à l'équivalence théorique des fonctions carboxyliques,mais on observe ensuite l'apparition d'une fixation de Co^{2+} et Ni^{2+} qui masque la précipitation des hydroxydes.

Cette étude n'a été possible que grâce à trois détails expérimentaux que nous désirons souligner:
-d'une part,la N-tosyl L-α-alanine reste soluble dans l'eau après dissolution à chaud,
-d'autre part,la préparation de PLL a été possible à partir de l'ester éthylique de le L-lysine,alors que les essais à partir de la L-lysine elle-même s'étaient révélés infructueux,
-enfin,la solubilisation de PLL a été rendue possible après passage sur échangeurs d'ions.

Les résultats décrits dans ce travail mettent en évidence deux phénomènes importants que l'on rencontre dans les solutions de polyélectrolytes:influence de la charge et du milieu environnant,influence de l'association entre polyions et petits ions.

Le cas particulier de PLL nous a permis d'approfondir l'importance du milieu environnant les chaînes (eau) sur les propriétés des polyélectrolytes dont la structure chimique laisse prévoir des phénomènes particuliers.

Si l'on compare le comportement de PLL avec celui d'autres polyacides synthétiques qui subissent une transition de conformation induite par le pH,une différence fondamentale apparait dans la nature de la stabilisation de la forme compacte.

Pour les copolymères de l'acide maléique et des éthers alkylvinyliques,la transition est d'autant plus déplacée vers des valeurs de $\bar{\alpha}$ élevées que les chaînes latérales déjà présentes sont longues.Avec PLL,c'est la longueur des chaînes des contre-ions N-tétraalkylammoniums qui provoque le même effet.PLL ayant un caractère hydrophobe en raison de sa composition chimique,toute modification du milieu externe allant dans le même sens ne peut que renforcer les interactions de nature non électrostatique,et vice-versa.